

# POLIPROPILÉN ALAPÚ SZÉN NANOCső KOMPOZITOK TERMİKUS ÉS FOLYÁSI JELLEMZŐI

## THERMAL AND FLOWING ATTITUDES OF CARBON NANOTUBE COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE

Nagy Dorottya <sup>1\*</sup>, Ádámné Dr. Major Andrea <sup>1</sup>, Bata Attila <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Anyagtechnológia Tanszék, Gépipari és Automatizálási Műszaki Főiskolai Kar, Kecskeméti Főiskola, Magyarország

---

### Kulcsszavak:

többsfalú szén nanocső  
polipropilén  
kompozit  
DSC  
TGA  
MVR

### Keywords:

multiwall carbon nanotube  
polypropylene  
composite  
DSC  
TGA  
MVR

### Cikktörténet:

Beérkezett 2015. október 10.  
Átdolgozva 2015. október 31.  
Elfogadva 2015. november 5.

---

### Összefoglalás

Kutatásunk során különböző összetételű nanokompozitokat készítettünk extrúziós technológiával. A nanokompozitok extrudálása során polipropilént és polipropilén alapú, 15% többsfalú szén nanocsövet tartalmazó mesterkeveréket használtunk fel. A nanokompozitok többsfalú szén nanocső tartalma 0,2% és 1% között volt. A folyási tulajdonságokat MVR mérésrel határoztuk meg. Majd a granulátumszemeken DSC és TGA berendezéssel vizsgáltuk a termikus jellemzőket. DSC vizsgálattal meghatároztuk a nanokompozitok olvadási és kristályosodási hőmérsékletét és a kristályosodási fokát. TGA vizsgálat során tanulmányoztuk a bomlási folyamatok menetét. A keverékek bomlási görbéjén meghatároztuk a feldolgozáshoz szükséges jellemző hőmérsékleteket.

### Abstract

Nanocomposites were made by extrusion during our work. The matrix material was polypropylene and masterbatch was used which contains 15% multiwall carbon nanotube and 85% polypropylene. The nanocomposites contain 0,2-1% multiwall carbon nanotube. MVR values were measured during the flowing investigation. The nanocomposites were investigated by DSC and TGA methods to determine the thermal behavior. Melting and crystallization temperatures and the degree of crystallinity of the nanocomposites were determined by DSC. The process of degradation was studied by TGA.

---

## 1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben a tudományos fejlődés kibővült a nanoszerkezetek irányába, mivel rendelkezésünkre állnak azok a berendezések (elektronmikroszkóp), amelyekkel megfigyelhetjük az ilyen szerkezeteket. Az olyan anyagokat nevezzük nanoanyagoknak, amelyeknek legalább egy mérete nanotartományba (0,1-100nm) esik. Azért érdemes tanulmányoznunk ezeket az anyagokat, mert tulajdonságaik méretfüggőek, így alkalmazásukkal befolyásolhatjuk a legyártott termék tulajdonságait [1]. A nanoszerkezetek közül a szén nanocsővel foglalkoznak legtöbbször, mivel nagyon különleges tulajdonságokkal rendelkezik [2-7].

---

\* Kapcsolattartó szerző. Tel.: +36 30 966 6276;  
E-mail cím: nagy.dorottya@gamf.kefo.hu

A többfalú szén nanocsövet 1991-ben fedezték fel. Iijima elektronmikroszkóppal vizsgálta a kormot, ami ívkisüléses elpárologtatáskor grafitrúdon jött létre [8]. A nanocső szerkezete lehet egyfalú vagy többfalú. Az egyfalú szén nanocső egy atom vastagságú, henger alakú „grafitréteg”. Az atomok hengeres kapcsolódásának módjától függ az anyag fémes vagy félvezető viselkedése. Ez a mód lehet „karosszék”, „cikkcakk” vagy királis. A többfalú szén nanocsőnek kevésbé ismert a viselkedése, mivel sokkal bonyolultabb a szerkezete. Egymástól 0,34 nm-nyire lévő, koncentrikusan elhelyezkedő egyfalú szén nanocsővekből áll. A többfalú nanocső hossza 1-10 $\mu$ m, külső átmérője 10-20nm lehet. Viselkedésüket nehéz modellezni, mivel a fémes és félvezető rétegek rendezetlenül váltakoznak és az alkotó rétegek is elfordulhatnak egymásban [9].

A szén nanocsővek számos pozitív tulajdonsággal rendelkeznek (rugalmasság, hőstabilitás, szakítószilárdság), ami miatt érdemes foglalkozni a nanotechnológiával.

Emellett a műanyagipar is nagyon dinamikusan fejlődik. Mindennapi életünk szinte már elképzelhetetlen lenne a műanyag termékek nélkül. Éppúgy jelen van a számítástechnika területén, mint az autópiparban vagy a csomagolóiparban. A műanyag szerkezetek könnyűek, mégis nagy teherbírással rendelkeznek. Gyakran alkalmaznak műanyag mátrixú kompozitokat a szilárdság növelésére.

Kompozitnak nevezzük az olyan különböző anyagok társításával kapott anyagrendszereket, amelyek heterogének. A befoglaló anyag (mátrix) ütésállósága általában nagy, míg a beágyazott, erősítő anyag jó merevséggel rendelkezik. Kompozitokat használnak az alapanyagok kedvező tulajdonságainak ötvözésére vagy kedvezőtlen tulajdonság kiküszöbölésére. A töltő vagy erősítő összetevő lehet szálas, szemcsés vagy lemezes elrendezésű [10]. Nanokompozitnak az olyan kompozitokat nevezzük, amelynél a töltőanyag nanoméretű.

Jelen munka során polipropilén alapú többfalú szén nanocső kompozitokat vizsgáltunk, különös tekintettel a folyási és termikus tulajdonságokra. Kutatásunk célja felderíteni, hogy szén nanocső tulajdonságai milyen hatással vannak a kismértékben szén nanocsövet tartalmazó kompozitokra.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Alapanyagok, keverékek

A mérésekhez H 388 F jelzésű polipropilént [11], és polipropilén alapú többfalú szén nanocső mesterkeveréket használtunk. A mesterkeverékben a szén nanocső tartalom 15%-os volt. Hét féle anyagot vizsgáltunk: polipropilént, és 6 különböző összetételű keveréket, amelyek szén nanocső tartalma 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 és 1% volt. A kompozitok elkészítéséhez a Collin Teach-line E20T extrudert [12] alkalmaztuk (1. ábra). A hengerben a zónahőmérsékletek 220°C, 210°C, 200°C, a garatnál pedig 190°C voltak. A fordulatszámokat 50 és 100fordulat/perc között változtattuk. Extrudálás során azt tapasztaltuk, hogy a nanokompozitok nehezebben hűltek le ugyanolyan körülmények között.



1. ábra. Extrúziós gyártósor

## 2.2. Mérési eljárások

A kompozitokat és a polipropilént granulátum formájában használtuk fel. A folyási tulajdonságokat Ceast Melt Flow20 berendezéssel állapítottuk meg. A mérést a polipropilénre szabványos paraméterekkel 2,16 kg-os terheléssel 230°C-on végeztük [13]. A terhelés nélküli előfűtési idő 60 másodperc volt. Az anyag a szabványos méretű kapillárison át távozott a berendezésből. A mérés során kapott adatokból a folyási tulajdonságot legjobban jellemző értékeket, az MVR (Melt Volume Rate) és az MFI (Melt Flow Index) folyási mutatószámot, valamint  $\rho_0$  ömledéksűrűséget határoztuk meg.

A termikus jellemzőket TA berendezésekkel tanulmányoztuk. A TA Q200, DSC (Differential Scanning Calorimetry), hőfluxusos típusú anyagvizsgáló berendezéssel mérés közben rögzítettük a hőáramot a hőmérséklet függvényében [14]. Referenciamintaként üres alumínium mintatartót használtunk.

A mérés az általános „fűt- hűt- fűt” hőmérséklet program alapján történt. Fűtés során 20°C/perces állandó fűtési sebességgel 200°C-ra melegítettük a mintákat, majd hűtés során ugyanúgy 20°C/perces sebességgel 30°C-ra csökkentettük a hőmérsékletüket.

A TA Q50, TGA (Thermogravimetry) berendezéssel az anyag bomlási jellemzőit figyeltük meg, rögzítve a minta tömegváltozását a hőmérséklet függvényében [15]. A mérés során a mintát 20°C/perces sebességgel 800°C-ra melegítette a berendezés. A DSC és a TGA mérés is nitrogénközegben zajlott. A nitrogén áramlási sebessége a DSC vizsgálat során 50ml/perc, a TGA során 40ml/perc volt.

## 3. Eredmények és kiértékelés

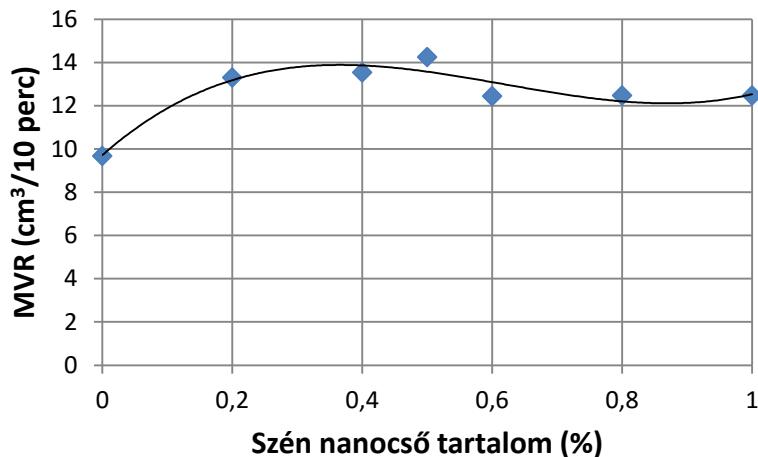
### 3.1. Folyási jellemzők

Az MVR vizsgálatból kapott értékek a 1. táblázatban találhatóak.

1. Táblázat. A folyási tulajdonságok a szén nanocső függvényében

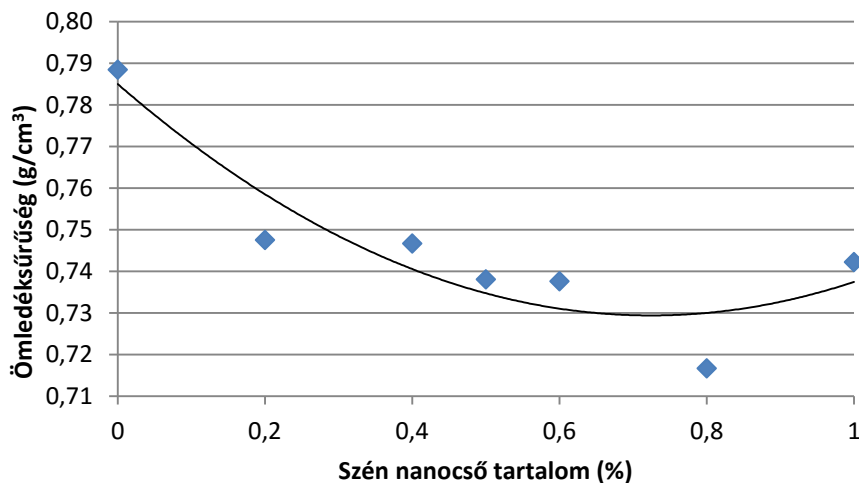
Szén nanocső tartalom (%)	MVR (cm <sup>3</sup> /10 perc)	MFI (g/10 perc)	$\rho_0$ (g/cm <sup>3</sup> )
0	9,682	7,634	0,788
0,2	13,302	9,943	0,748
0,4	13,542	10,112	0,747
0,5	14,259	10,524	0,738
0,6	12,446	9,180	0,738
0,8	12,481	8,945	0,717
1	12,469	9,255	0,742

Az 2. ábrán a nanokompozitok folyási mutatószámát ábrázoltuk a szén nanocső tartalom függvényében.



2. ábra. Az MVR értékek a szén nanocső tartalom függvényében

Az 2. ábrán megfigyelhető, hogy a térfogat szerinti folyási mutatószám (MVR) nagyobb a kompozitok esetében, mint a polipropilénnél. Az MVR 0,6% szén nanocső tartalomig ingadozik, de utána beáll egy adott értékre, amely ebben az esetben  $12,45\text{cm}^3/10$  perc. A közel  $3\text{cm}^3/10$  perces változás a viszkozitás megváltozásával magyarázható. A kompozitok viszkozítása, belső ellenállása kisebb ugyanazon a hőmérsékleten, mivel megváltoztattuk az anyag szerkezetét. Valószínű, hogy az erősítő és a mátrix anyag közötti kötések energiája kisebb a mátrix anyagban lévő kötések energiájánál. Az MFI értéke arányos a hozzá tartozó MVR -rel. Az MFI és MVR értékek hányadosa az ömledéksűrűség, amit a 3. ábrán láthatunk.

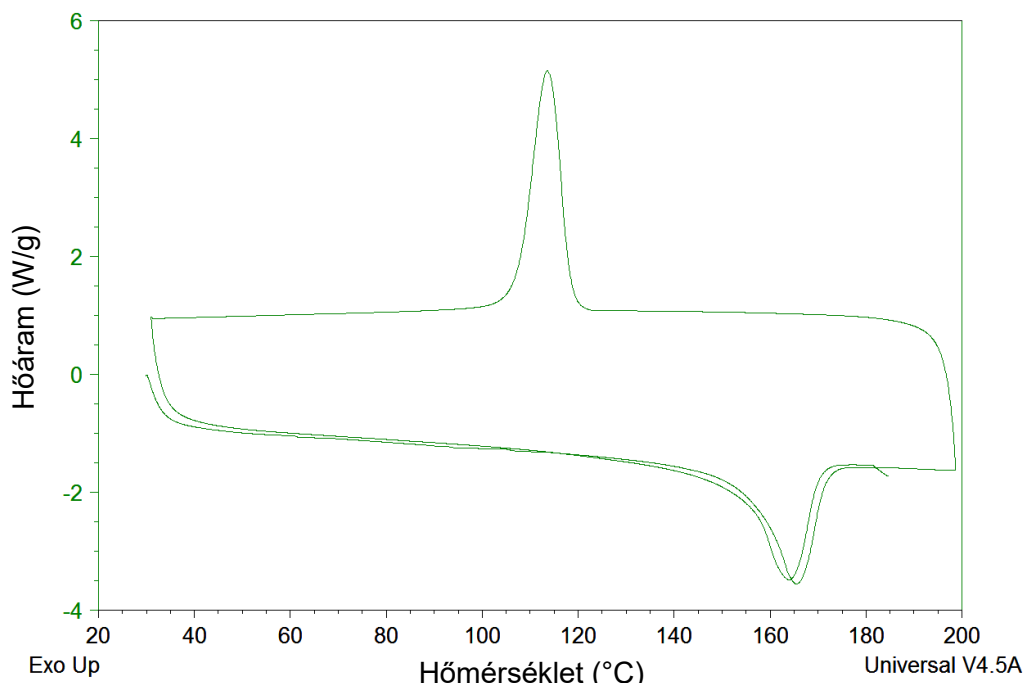


3. ábra. Az ömledéksűrűség a szén nanocső tartalom függvényében

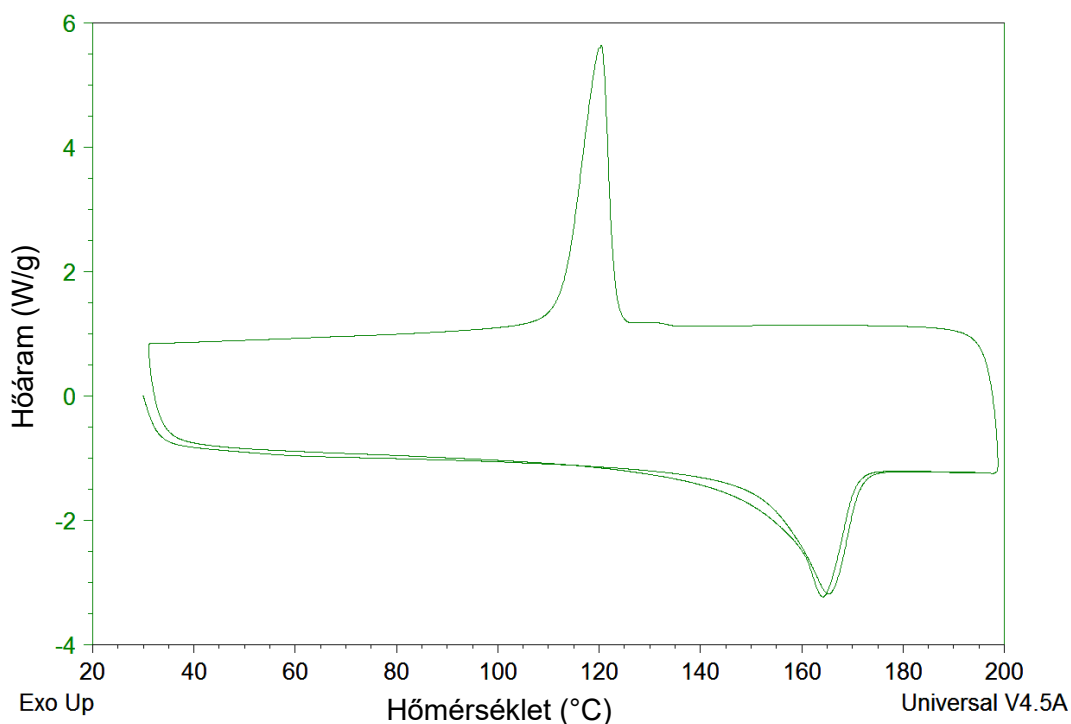
A polipropilénhez képest a kompozitok ömledéksűrűsége csökkent  $\sim 0,05\text{g/cm}^3$ -rel. Ebből következettünk az anyagban lévő rendezettség felbomlására, megszakadására. Bár ez elég kis változásnak látszik, mégis több, mint 6%-os csökkenést jelent. A folyási tulajdonságok ilyen mértékű változását már nem lehet figyelmen kívül hagyni feldolgozás során. Ezt extrudálás során is megfigyeltük, illetve azt, hogy a kompozitok nehezebben adják le a hőt.

### 3.2. DSC vizsgálat

A 4. és 5. ábrán figyelhető meg a polipropilén és példaként egy nanokompozit DSC görbéje.



4. ábra. Tiszta polipropilénhez tartozó DSC görbe



5. ábra. 1% többfalú nanocsövet tartalmazó nanokompozit DSC görbéje

A diagramokat 3 szakaszra lehet osztani. A vizsgált anyagról a lehűtés és a második felfűtés szakasza szolgáltatott további hasznos információt. Az első felfűtés szakasza a gyártás technológiájára utal. Ez minden mintánál azonos volt, ezért ezt nem vizsgáltuk.

A jellege az összes diagramnak hasonló. Viszont kristályosodás során 0,5% nanocső tartalomtól előkristályosodást figyeltünk meg. Az előkristályosodási folyamat 1% nanocső tartalom

esetén már 0,488J/g entalpiaváltozással jár, amely 0,24% kristályossági foknak felel meg. Az olvadási görbén minden esetben egy csúcsot láthatunk. A görbék összehasonlítani a kiértékelés során kapott hőmérsékletekkel és a kristályolvadásból számolt kristályossági fokkal érdemes [16]. A jellemző értékek a 2. táblázatban figyelhetők meg.

2. Táblázat. A DSC görbék jellemző értékei

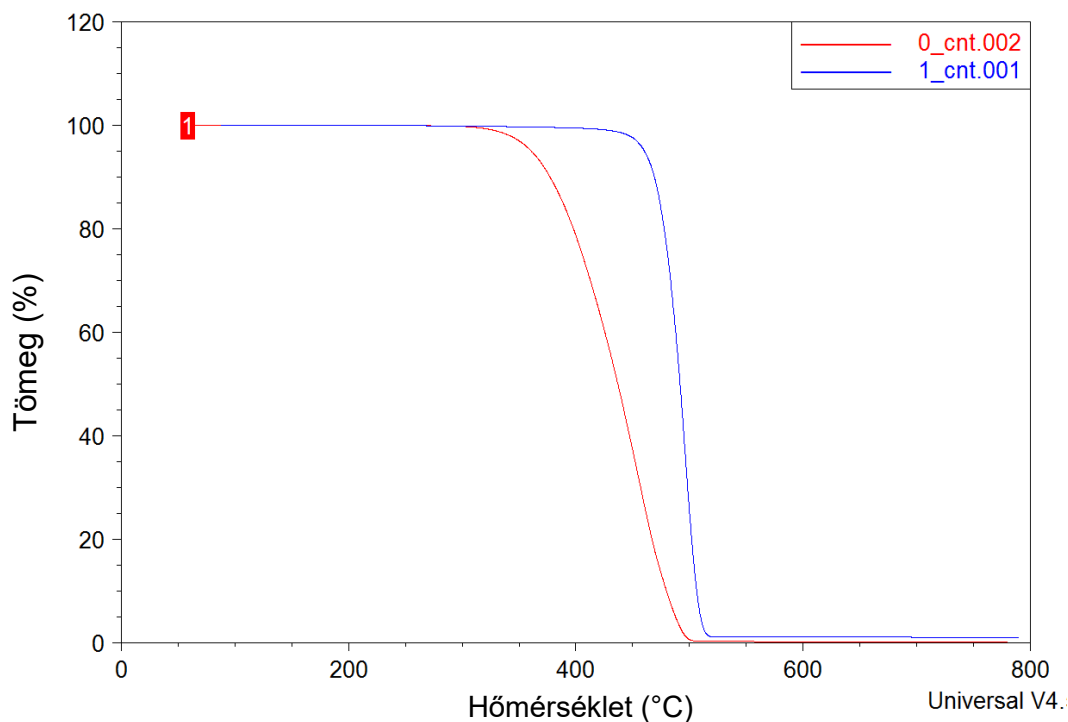
Szén nanocső tartalom (%)	Kristályosodási görbe csúcsához tartozó hőm. (°C)	Olvadás extrapolált kezdőhőm. (°C)	Olvadási görbe csúcsához tartozó hőm. (°C)	Olvadás extrapolált véghőm. (°C)	Entalpiaváltozás (J/g)	Kristályossági fok (%)
0	113,53	154,09	163,89	170,16	94,64	45,72
0,2	118,40	155,15	163,79	170,32	96,43	46,59
0,4	118,16	156,37	164,50	170,01	87,18	42,12
0,5	118,71	155,67	164,49	170,55	98,69	47,68
0,6	119,47	155,05	163,98	170,92	99,59	48,11
0,8	118,92	156,19	164,85	171,07	91,91	44,40
1	120,43	155,25	164,17	170,75	99,24	47,94

Hűtés során nagyobb mértékű kristályosodás a polipropilén esetén később, csak 113,53°C-on következett be. Míg a kompozitoknál már 118°C-on. Az 1%-os szén nanocső tartalomnál már 120°C felett létrejött a rendezett szerkezet. Ez azzal magyarázható, hogy a nanocső göcképző hatású, ezért a nanocső tartalom növelésével előbb alakul ki a rendezettség. A kristályosodás mértékét az entalpiaváltozásból számoltuk ki, 100% kristályosságnak 207J/g-ot alapul véve, ami a polipropilénre Wunderlich szerint megadott érték. A kristályossági fok 42-48% között változik.

Az olvadás jellemző hőmérsékletei minden anyagnál szinte megegyeztek. Maximum 1-2°C-os eltérés volt tapasztalható.

### 3.3. TGA vizsgálat

Az 6. ábrán látható a polipropilén és egy nanokompozit TGA görbéje.



6. ábra. A polipropilén és az 1% nanocsövet tartalmazó nanokompozit TGA görbéje

A termogravimetria mérésből egylépcsős bomlási diagramokat kaptunk. A TGA görbe jellege hasonló az összes anyagnál, a görbe meredeksége a folyamat sebességére utal. Kiértékelés során meghatároztuk a bomlás középhőmérsékletét, extrapolált kezdő- és véghőmérsékletét, valamint az elbomlott anyag mennyiségét és az 1%, 3% és 5% bomláshoz tartozó hőmérsékletet (3. táblázat).

3. Táblázat. A TGA görbék jellemző értékei

Szén nanocső tartalom (%)	Bomlás extrapolált kezdő-hőm. (°C)	Bomlás közép-hőm. (°C)	Bomlás extrapolált véghőm. (°C)	Elbomlott anyag mennyisége (%)	1% bomlási hőm. (°C)	3% bomlási hőm. (°C)	5% bomlási hőm. (°C)
0	381,77	455,40	485,97	100,00	328,41	350,05	360,94
0,2	468,60	494,81	508,29	99,98	393,79	432,21	446,40
0,4	367,70	419,77	446,69	99,30	308,34	327,96	339,84
0,5	408,45	456,86	473,77	99,30	289,97	330,33	348,29
0,6	428,48	459,38	499,05	99,40	338,56	364,67	379,69
0,8	473,86	495,87	508,34	99,35	429,99	452,12	459,33
1	475,22	496,20	508,30	99,06	429,73	453,51	460,37

A bomlás során a szén nanocső teljes egészében megmaradt. Ez figyelhető meg 0, 0,2 és 1% szén nanocső tartalom esetén (3. táblázat). Az elbomlott anyag mennyiségéből következtettünk az esetleges szennyezőanyag mennyiségére. A többi keveréknél (0,4; 0,5; 0,6 és 0,8%) valószínűleg valamilyen szennyeződés jutott a mintatartóba. Ennek fényében, az értékeket összehasonlítva, megállapítottuk, hogy a bomlási hőmérsékletek emelkedtek a szén nanocső tartalom növelésével, a bomlás extrapolált véghőmérséklete viszont csak kismértékben (20°C). Tehát a bomlás rövidebb idő alatt játszódott le.

Az 1%, 3% és 5% bomláshoz tartozó hőmérsékletek igen figyelemreméltóak, a polipropilén és az 1% nanocsövet tartalmazó kompozit értékei között 100°C különbség van. Ennek nagy jelentősége van feldolgozás során, amikor fröccsöntésnél vagy extrúziónál leáll a termelés. Az 1-3%-ban elbomlott anyag tulajdonságai már nagymértékben különböznek az eredeti anyagétól. Ezért fontos, hogy feldolgozás során ne érjük el ezt a hőmérsékletet. Az 1%, 3% és 5% bomláshoz tartozó hőmérsékletek emelkedéséből következtettünk arra, hogy a nanokompozitok hőstabilitása jóval nagyobb a polipropilén hőállóságánál.

## 4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során nanokompozitokat készítettünk, amelyekben a szén nanocső tartalom 0,2 és 1% között volt. A polipropilént és a nanokompozitokat vizsgáltuk Melt Flow20, TA Q200 és TA Q50 berendezéssel. A méréseket kiértékeljük, amiből az alábbi eredményeket kaptuk.

A kismértékben többfalú szén nanocsövet tartalmazó műanyag kompozitok folyási és termikus tulajdonságai jelentősen eltérnek a polipropilén jellemzőitől. Megállapítottuk, hogy a kompozitok ömledéksűrűsége, valamint viszkozitása kisebb a polipropilénénél.

A nanokompozitok magasabb hőmérsékleten (előbb) kezdenek kristályosodni, és rövidebb idő alatt játszódik le a folyamat. A 0,5%-nál több nanocsövet tartalmazó kompozitoknál előkristályosodás figyelhető meg. Ebből következtettünk arra, hogy a polipropilénre a többfalú szén nanocső göcképző hatással bír. A szén nanocső tartalom függvényében az anyag kristályossági foka nem változott nagymértékben. Az olvadás hasonlóan zajlik az összes vizsgált mintában.

Érdekes megállapítást tettünk, miszerint már az 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozit bomlását jellemző hőmérsékletek is 100°C eltérést mutatnak a polipropilénhez képest. Ebből megállapítható, hogy a kompozitok hőstabilitása jóval nagyobb. Emiatt a nanokompozitok később bomlanak, a magas hőmérséklet következtében később változtatják meg tulajdonságaikat. Emiatt nagyobb a feldolgozási hőmérséklet határuk, szélesebb körben felhasználhatóak.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk Csongor Dezsőnek és Csongor Győzőnek a többfalú szén nanocső mesterkeverékért, amelyet rendelkezésünkre bocsátottak. A publikáció elkészítését a TÁMOP 4.2.1C-14/1/Konv számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## Irodalomjegyzék

- [1] Nanoszerkezetű anyagok [www.nanocolltech.com/upload/nanoszerkezetu\\_anyagok.pdf](http://www.nanocolltech.com/upload/nanoszerkezetu_anyagok.pdf) (2015.10.06.)
- [2] Ghadyani, Ghasem; Oechsne, Andreas PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES Volume: 73 Pages: 116-125 Published: SEP 2015 [Derivation of a universal estimate for the stiffness of carbon nanotubes](#) (2015.10.06.)
- [3] Plaado, Margo; Kaasik, Friedrich; Valner, Robert; et al. CARBON Volume: 94 Pages: 911-918 Published: NOV 2015 [Electrochemical actuation of multiwall carbon nanotube fiber with embedded carbide-derived carbon particles](#) (2015.10.06.)
- [4] Sarvi, Ali; Sundararaj, Uttandaraman SYNTHETIC METALS Volume: 194 Pages: 109-117 Published: AUG 2014 [Rheological percolation in polystyrene composites filled with polyaniline-coated multiwall carbon nanotubes](#) (2015.10.06.)
- [5] Golobostanfard, Mohammad Reza; Abdizadeh, Hossein MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS Volume: 191 Pages: 74-81 Published: JUN 2014 [Influence of carbon nanotube wall thickness on performance of dye sensitized solar cell with hierarchical porous photoanode](#) (2015.10.06.)
- [6] Jafariesfad, Narjes; Ramazani, Ahmad S. A.; Azinfar, Bahareh POLYMER INTERNATIONAL Volume: 63 Issue: 4 Pages: 689-694 Published: APR 2014 [Property investigation of polypropylene/multiwall carbon nanotube nanocomposites prepared via in situ polymerization](#) (2015.10.06.)
- [7] Lo, Chih-Hui; Tsai, Min-Ta; Liu, Bernard Haochih; et al. CARBON Volume: 93 Pages: 342-352 Published: NOV 2015 [Oriented association of multiwall carbon nanotubes upon efficient epitaxial organization of polyfluorene](#) (2015.10.06.)
- [8] Kürti Jenő, Szén nanocsővek, Mindentudás az iskolában, ELTE, Biológiai Fizika Tanszék [http://www.atomcsill.elte.hu/Cikkek/FizSzle/mindentudas\\_KJ\\_FSz.pdf](http://www.atomcsill.elte.hu/Cikkek/FizSzle/mindentudas_KJ_FSz.pdf) (2014.10.07.)
- [9] Kónya Zoltán, Bíró László Péter, Hernádi Klára, B. Nagy János, Kiricsi Imre: Szén nanocsővek előállítás, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei, 207-236. oldal
- [10] Bodor Géza- Vas László M., Polimer anyagszerkezettan, Műegyetemi Kiadó 2001., 296. oldal
- [11] *H 388 F polipropilén, 1.-4. oldal*, [www.tvk.hu/repository/194113](http://www.tvk.hu/repository/194113) (2014.10.07.)
- [12] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai, 2007, Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ <http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/polimertechnika-alapjai/adatok.html> (2014.10.07.)
- [13] Hőre lágyuló műanyagok tömegre (MFR) és térfogatra (MVR) vonatkoztatott folyási mutatószámának meghatározása (ISO 1133) 19. oldal
- [14] Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice, Ehrenstein, Gottfried W., Riedel, Gabriela, and Trawiel, Pia, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG 2004.
- [15] Műanyagok. Polimerek termogravimetriája (TG), 1. rész: Alapelvek (ISO 11358:2014) MSZ EN ISO 11358-1
- [16] Műanyagok. Pásztázó differenciálkalorimetria (DSC), 7. rész: A kristályosodási kinetika meghatározása (ISO 11357-7:2002) MSZ EN ISO 11357-7