

Magdalena KWIATKOWSKA i Zbigniew ROSŁANIEC

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Szczecińska, 70-310 Szczecin, al. Piastów 19

Otrzymywanie nanokompozytów polimerowych z udziałem nanorurek węglowych metodą *in situ*

Wstęp

Odkryte przez naukowców na początku lat 90-tych nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes, CNT) [1, 2] dzięki swoim właściwościom mechanicznym, elektrycznym i cieplnym (tabela 1) stanowią bardzo obiecującą nową klasę materiałów do szczególnych zastosowań. CNT, stanowiąc odmianę alotropową węgla, powstają ze zrolowania płaszczyzn grafenowych, złożonych z sześciokątnych pierścieni węglowych, w bezszwowe cylindry, zamknięte z dwu stron półkulami fulerenowymi. Ich nanometryczne wymiary oraz nadzwyczajne właściwości materiałowe czynią z nich idealny napelniacz. Duże znaczenie wydaje się mieć wprowadzenie tych nanowłókienek do polimeru. Obecność jedno- (ang. single-wall carbon nanotubes, SWCNT), i wielościennych nanorurek węglowych (ang. multi-wall carbon nanotubes, MWCNT) w matrycy polimerowej daje możliwość poprawy właściwości mechanicznych materiału, jak i nadania mu cech polimeru przewodzącego. Takie kompozyty nowej generacji mogą znaleźć szereg zastosowań w przemyśle elektronicznym, motoryzacyjnym, lotniczym, militarnym itd. [3 – 5].

Nanokompozyty polimerowe

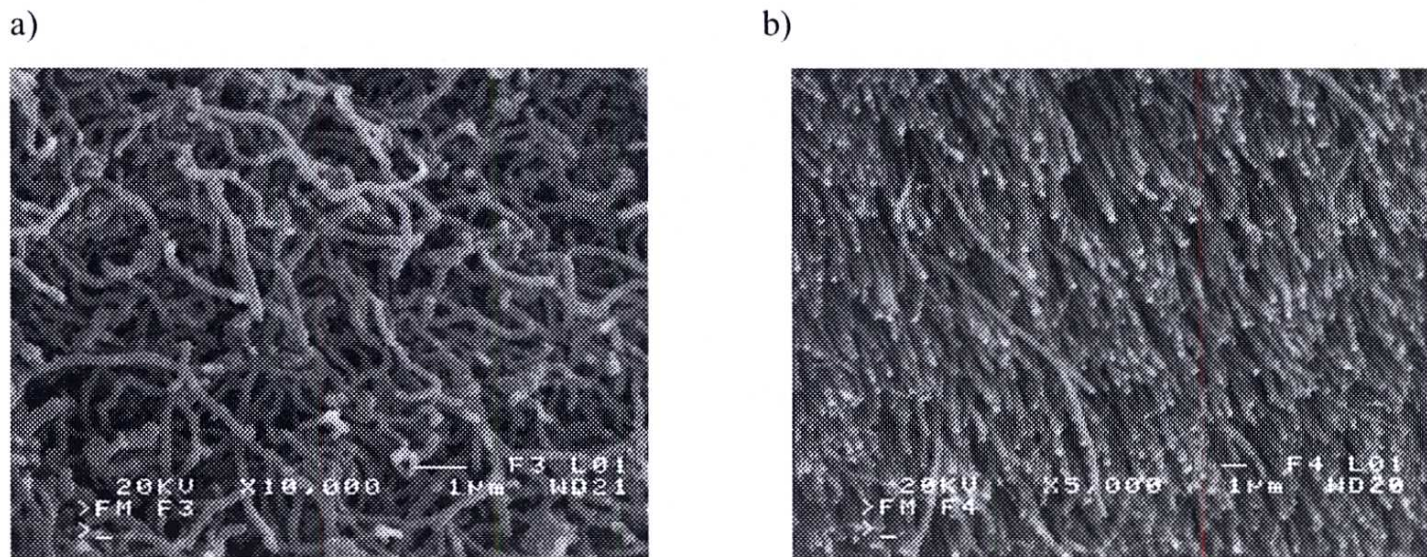
Wiele rodzajów polimerów, zarówno termo- jak i duroplastów, wykorzystywanych jest do otrzymania nanokompozytów napełnionych nanorurkami węglowymi. Jednak w obu przypadkach właściwości otrzymanego kompozytu w przeważającej mierze zależą od stopnia zdyspergowania CNT w matrycy. W większości przypadków uzyskanie homogenicznej dyspersji jest utrudnione z trzech powodów: 1) silnych oddziaływań Van der Waalsa między pojedynczymi nanorurkami, co prowadzi do powstawania agregatów, 2) bardzo dużego współczynnika kształtu ($l/d = 100 \div 1000$) oraz 3) często występujących splątania

włókienek powstałych podczas ich syntezy (rys. 1). W wyniku występowania powyższych czynników nanorurki węglowe tworzą w matrycy polimerowej struktury zaglomerowane. Aby przezwyciężyć to zjawisko, prowadzonych jest wiele prac nad udoskonaleniem sposobu dyspergowania CNT. Wybór metody jest ściśle związany z rodzajem polimeru stanowiącego matrycę oraz sposobem otrzymywania nanokompozytu.

Tabela 1. Wybrane właściwości CNT na podstawie danych literaturowych [1 – 6]

Długość l	od nano- do kilkuset mikrometrów;
Średnica d	SWCNT: d = 0,7÷2 nm, MWCNT: d = 10÷300 nm
Moduł sprężystości	SWCNT: ~ 1 TPa, MWCNT: do 1,2 TPa
Wytrzymałość na rozciąganie	SWCNT: do 100 GPa (przewidywane wartości do 200 GPa), MWCNT: do ok. 60 GPa,
Gęstość	SWCNT: 1,33 ÷ 1,4 g/cm ³ , MWCNT: 1,8 g/cm ³
Przewodność cieplna	~ 2000 W/mK
Odporność cieplna	do 2800 ⁰ w próżni
Przewodność elektryczna	zależna od kąta zwinięcia nanorurki (od typowej dla metali do półprzewodników)
W porównaniu z innymi materiałami	Doskonała sztywność i zarazem twardość (100 razy mocniejsze i 5 razy sztywniejsze niż stal w 1/60 wagi), przewodność cieplna lepsza niż diamentu.

W przypadku duroplastów nanorurki węglowe są zazwyczaj wprowadzane bezpośrednio do żywicy o małej lepkości (z dodatkiem rozpuszczalnika) i mechanicznie mieszane, po czym następuje utwardzanie żywicy (np. epoksydy) [7 – 9].



Rys. 1. MWCNT „as-made” otrzymane: a) metodą HiPco, b) metodą CVD

Z uwagi na łatwość przetwórstwa oraz dość dobre właściwości fizyczne i mechaniczne wzrasta zainteresowanie stosowaniem tworzyw termoplastycznych jako osnowy kompozytu. W przypadku termoplastów stosowanych jest kilka metod otrzymywania nanokopozytów polimerowych:

- mieszanie w stanie stopionym (ang. melt processing method) — dyspersja CNT jest otrzymywana przez mechaniczne mieszanie polimeru w stanie stopionym w mikrowytlaczarce (zazwyczaj wykorzystuje się do tego tzw. przedmieszki z dość dużą zawartością nanorurek) [10, 11];
- metoda dyspersji w roztworze polimeru (ang. solution method) — CNT wprowadzane są do roztworu polimeru w rozpuszczalniku i mieszane, po odparowaniu rozpuszczalnika polimer krystalizuje zawierając w swej masie rozłożone nanocząstki [12, 13];
- metoda sucha (ang. dry processing method) — CNT są mieszane, zazwyczaj przy pomocy mieszadła ultradźwiękowego, z cząstkami polimeru w ośrodku ciekłym, a po odparowaniu cieczy mieszaninę dodatkowo „ugniata” się w podwyższonej temperaturze [14];
- metoda polimeryzacji (polikondensacji) *in situ* — CNT dyspergowane są mechanicznie w ciekłym monomerze o małym ciężarze cząsteczkowym i małej lepkości, a nanokompozyt powstaje w trakcie procesu syntezy polimeru [15, 16].

Metoda otrzymywania nanokompozytów *in situ*

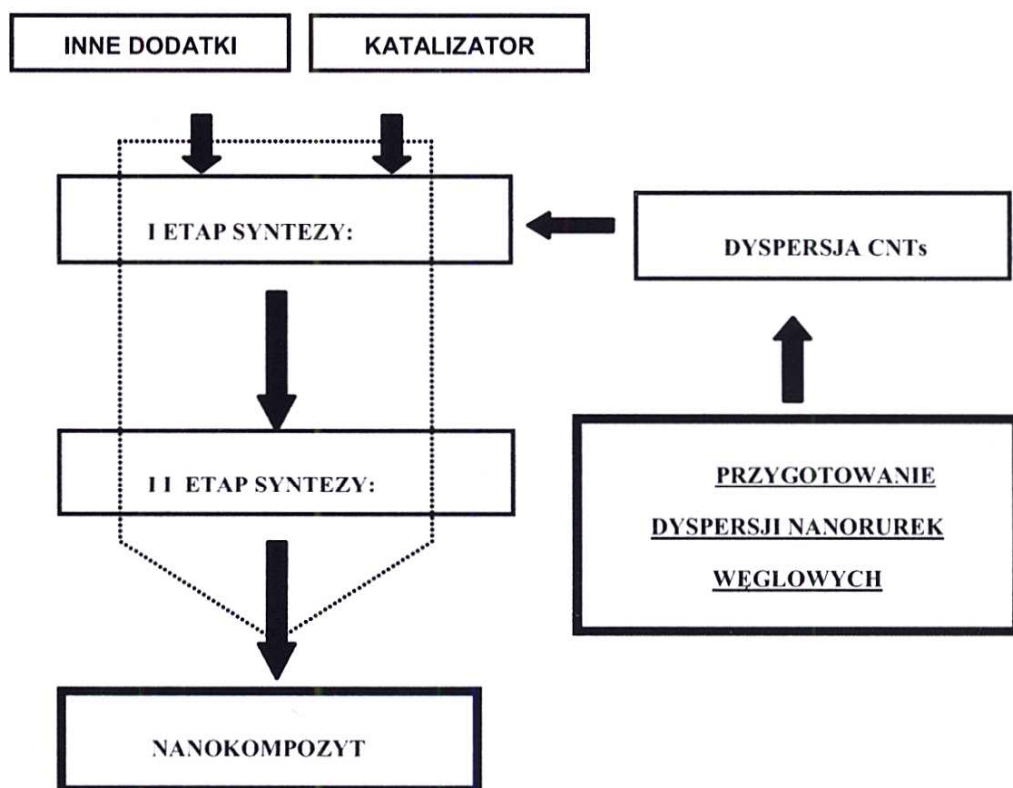
W metodzie *in situ* nanokompozyt otrzymywany jest przez wprowadzenie nanorurek węglowych w polimer w trakcie jego syntezy. W naszym instytucie podjęliśmy próby otrzymania nanokompozytów w/w metodą, w których osnowę stanowią polimery kondensacyjne – termoplastyczne poliestry, poliamidy, kopolimery (estero-eter) (elastomery termoplastyczne).

W pierwszym etapie procesu (rys. 2) odpowiednia ilość nanorurek węglowych dyspergowana jest w ciekłym substracie (monomerze). Rozprowadzanie CNT realizowane jest za pomocą mieszadeł: ultradźwiękowego i szybkoobrotowego. Drgania mieszadła o częstotliwości ultradźwięków rozbijają istniejące aglomeraty nanorurek, a siły ścinające mieszadła szybkoobrotowego dyspergują pojedyncze nanowłókna w masie. Długość czasu mieszania ustalana jest doświadczalnie. Proces syntezy kompozytu prowadzony jest w reaktorze polikondensacji (Autoclave Eng. Inc., USA) wykonanym ze stali kwasoodpornej, wyposażonym w mieszadło kotwicowe, kontrolowany system grzania, pomiar momentu obrotowego mieszadła oraz pompę próżniową. Otrzymaną dyspersję CNT wprowadza się do reaktora wraz z innymi dodatkami (katalizatorem, stabilizatorem, itd.), a następnie prowadzi dwuetapowy proces syntezy.

Pierwszy etap syntezy zależy od rodzaju syntezowanego polimeru, w przypadku poliestrów będzie to wymiana estrowa, w przypadku zaś poliamidów proces otwierania pierścieni laktamu. W drugim etapie zachodzi proces wzrostu łańcucha polimerowego z wydzielaniem się produktu ubocznego.

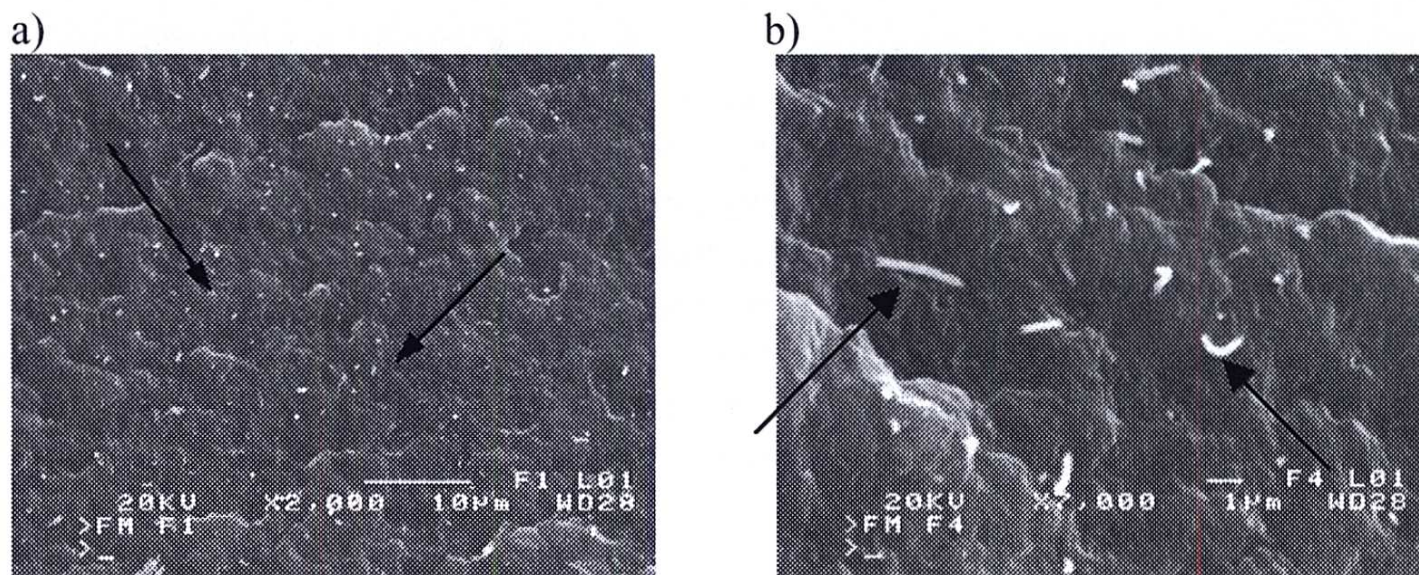
Oba etapy różnią się od siebie temperaturą, ciśnieniem oraz długością trwania. Wszystkie te parametry ustalane są doświadczalnie. Proces polikon-

densacji prowadzony jest do uzyskania odpowiedniej wartości momentu obrotowego mieszadła. Po zakończeniu procesu gotowy kompozyt jest wytłaczany z reaktora przy pomocy sprężonego azotu wprost do kąpieli chłodzącej.



Rys. 2. Schemat otrzymywania nanokompozytów metodą *in situ*

Metoda syntezy *in situ* ma wiele zalet. W wyniku ciągłego mieszania następuje ujednorodnienie rozkładu nanonapełniacza w osnowie, co potwierdzają badania struktury nanokompozytu (rys. 3). Metoda ta może być stosowana zarówno w procesie polimeryzacji klasycznej, jak i kondensacyjnej, a więc umożli-



Rys. 3. Struktura nanokompozytu PA12 / 0,3%wag. MWCNT (jasne obszary) (SEM): a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 7000x

wia stosowanie jako matrycy szerokiej gamy polimerów. Co więcej, nie jest ona ograniczona tylko do nanorurek węglowych, ale pozwala na stosowanie innych nanonapełniaczy (nanowłókien węglowych, nanocząstek metali i ich związków, itd.). Jedynym ograniczeniem metody są trudności związane z dużą powierzchnią nanorurek, która silnie wpływa na wzrost lepkości układu CNT/polimer, a to z kolei uniemożliwia wydobycie materiału z reaktora. Z tego powodu istnieje konieczność stosowania względnie małych stężeń CNT (do 1% wag.).

Podsumowanie

Podsumowując, otrzymywanie nanokompozytów polimerowych metodą polikondensacji *in situ* wydaje się być odpowiednim sposobem uzyskania jednorodnej dyspersji fazy rozproszonej w matrycy polimerowej, uzyskiwane zaś w wyniku syntezy kompozyty na bazie polimerów kondensacyjnych stanowią obiecujący materiał do dalszych badań.

Literatura:

1. Iijima S., *Nature* 354 (1991) pp. 56 – 58.
2. Iijima S., Ichihashi T., *Nature* 363 (1993) pp. 603 – 605.
3. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds.) „Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application“ *Topics Appl. Phys.* 80, (2001).
4. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W., *Comp. Sci. Techn.* 61 (2001) 1899.
5. Benji Maruyama, Khairul Alam, *SAMPE Jour.* 38 no. 3 (2002) 59.
6. Colbert D.T., *Plas. Addit.&Comp.* Jan/Feb 2003.
7. Lau et al., *Comp. Sci. Techn* 63 (2003) 1161.
8. Sandler J.K.W. et al., *Polymer* 44 (2003) 5893.
9. Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulte K., *Chem Phys. Lett.* 370 (2003) 820.
10. Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., Santucci S., *Comp. Sc. and Techn.* 63 (2003) 1149.
11. Potschke, P., T.D. Fornes, T.D., Paul, D.R., *Polymer* 43 (2002) 3247.
12. Safadi B., Andrews R., Grulke E.A., *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84, 2660.
13. Haggemueller R. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 330 (2000) 219.
14. Cooper et al., *Comp. Sci. Techn.* 62 (2002) 1105.
15. Roslaniec Z., Broza G., Schulte K., *Composite Interfaces*, Vol. 10, No. 1, pp. 95 – 102 (2003).
16. Jia Z. et al. *Mat. Sc. and Eng A271* (1999) 395 – 400.