

Katarzyna SKÓRCZEWSKA*, Jolanta TOMASZEWSKA, Kazimierz PISZCZEK,
Krzysztof LEWANDOWSKI

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Zakład Technologii Polimerów,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej; ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

* katarzyna.skorczevska@utp.edu.pl

Wytwarzanie i właściwości nanokompozytów modyfikowanego poli(chlorku winylu (PVC) z nanorurkami węglowymi (MWCNT)

Streszczenie: Stosując wieloetapowy proces wprowadzania nanorurek węglowych i przetwarzania materiału wytworzono hybrydowe nanokompozyty plastyfikowanego poli(chlorku winylu) z nanorurkami węglowymi, w których udział MWCNT wynosił od 0,01 do 2,5% wagowego. Metodą mikroskopii elektronowej określono sposób rozmieszczenia nanocząstek w osnowie. Dokonano charakterystyki właściwości mechanicznych i termicznych opracowanych materiałów. Analizując otrzymane wyniki określono wpływ nanomodifikatora na właściwości plastyfikowanej osnowy PVC z napętniaczem kredowym.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF MODIFIED POLY(VINYL CHLORIDE) PVC NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES

Abstract: The hybrid nanocomposites of poly (vinyl chloride) multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) with chalk were prepared by using the multi-step procedure. The MWCNT concentration was from 0.01 to 2.5% by weight. The distribution of nanoparticles in the PVC matrix was determined by scanning electron microscopy. Mechanical and thermal properties of hybrid nanocomposites materials were described. The influence of MWCNT concentration on the properties of prepared nanocomposites was discussed.

1. WSTĘP

Współczesny dynamiczny rozwój nauki i techniki spowodowany jest między innymi intensywnym rozwojem nanotechnologii, która obejmuje projektowanie i badania struktur nanometrycznych o osobliwych właściwościach stwarzających potencjalnie nieograniczone możliwości aplikacyjne. Kontrolowane wprowadzenie nanocząstek z przeniesieniem ich niezwyklej właściwości do materiałów, w szczególności do polimerów, prowadzi do wytworzenia nowoczesnych materiałów o nietypowych właściwościach [1,2].

Odkrycie nanorurek węglowych w 1991 roku przez roku Sumio Iijima spowodowało wzrost zainteresowania tymi nanocząstkami, ich właściwościami oraz kontrolowaną produkcją a przede wszystkim możliwością zastosowania w różnorodnych dziedzinach gospodarki (medycynie, elektronice, przemyśle wojskowym) [2]. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad wdrażaniem nanokompozytów polimerowych do przemysłu. W technologiach kosmicznych i konstrukcjach samolotów materiały wzmocnione nanorurkami węglowymi (CNRP – carbon nanotube reinforced polymer) umożliwiają zmniejszenie ciężaru konstrukcji przy jednoczesnym wzroście wytrzymałości i sprężystości. Prowadzone są także prace nad zastosowaniem w konstrukcjach kadłubów, czy też adhezyjnych powłok ochronnych [3,4]. Na skalę przemysłową materiały CNRP stosowane są już do produkcji sprzętu sportowego (narty, ramy rowerowe, kije hokejowe), telefonów czy też elementów karoserii samochodowej [1,3].

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest polimerem o dobrze poznanej technologii wytwarzania, a dzięki szerokim możliwościom modyfikacji jego właściwości materiał ten

znajduje wszechstronne zastosowanie [5]. Odmiany twarde PVC stosowane są przede wszystkim do produkcji rur kanalizacyjnych i drenażowych, rynien płyt dachowych, profili okiennych i drzwiowych oraz zbiorników o specjalnym przeznaczeniu [6]. Natomiast plastyfikowany PVC stosuje się do wytwarzania wykładzin podłogowych, uszczelek, pokryć dachowych, izolacji kabli i przewodów, węży, materiałów tekstylnych, czy folii opakowaniowych do żywności. PVC jest również stosowany w medycynie do wyrobu strzykawek, rękawiczek jednorazowych, cewników, drenów, opakowań na krew, osocze czy innych opakowań medycznych (w farmacji) [5].

Polimer ten charakteryzuje się dobrą odpornością na czynniki atmosferyczne, korozję biologiczną oraz odpornością na czynniki chemiczne takie jak kwasy, zasady, woda czy oleje. Tworzywo to jest trudnopalne i samogasnące, ma korzystne właściwości mechaniczne, a przede wszystkim jego cena jednostkowa jest niższa w porównaniu do innych polimerów. Jednak by móc przetwarzać PVC konieczne jest wprowadzenie modyfikatorów i stabilizatorów termicznych. W Polsce PVC suspensyjny produkowany jest w zakładach Anwil S.A. we Włocławku.

Wprowadzenie plastyfikatorów do PVC powoduje spęcznienie ziaren poli(chlorku winylu) czyli rozsuniecie makrocząstek polimeru i zmniejszenie oddziaływań między łańcuchami a w konsekwencji zwiększenie ich ruchliwości [7]. Inna z teorii interpretuje plastyfikację jako zjawisko rozpuszczania makrocząstek w plastyfikatorze i wzajemnym przyciąganiu się poprzez centra aktywne (grupy CH-Cl) aż do ustalenia stanu równowagi między tworzącymi i rozpadającymi się układami centra aktywne makrocząsteczki – plastyfikator jako czynnik solwatujący. W tym przypadku wydajność plastyfikatora

określa się poprzez ilość centrów aktywnych, które cząsteczka plastyfikatora jest w stanie solwatować w danych warunkach temperatury i przy określonym stężeniu [7].

Plastyfikacja PVC wpływa na obniżenie temperatury zeszklenia a także zmniejszenie twardości i wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym wzroście elastyczności, powoduje również korzystną poprawę odporności niskotemperaturowej [8,9].

W praktyce przemysłowej podczas wytwarzania wyrobów z plastyfikowanego PVC jako napelniacz stosuje się dodatki mineralne, w większości przypadków kredę, jej udział może wynosić nawet do 70 części na 100 cz. wag. PVC [10]. Wprowadzenie kredy, w zależności od ilości, wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne i reologiczne kompozytu ale także na poprawę adhezji do powłok drukarskich [11]. Korzystnie wpływa na obniżenie ceny wyrobu.

2. CEL PRACY

W niniejszej pracy podjęto zagadnienie wytworzenia hybrydowych nanokompozytów PVC z nanorurkami węglowymi zawierających kredę oraz dokonano charakterystyki właściwości wytworzonych materiałów i oceny wpływu udziału nanorurek węglowych na osnowę PVC.

3. METODYKA BADAŃ

Materiały

Do wytworzenia hybrydowych nanokompozytów plastyfikowanego poli(chloroku winylu z nanorurkami węglowymi i kredą użyto następujących surowców:

- PVC-S61 – poli(chlorok winylu) o nazwie handlowej POLANVIL, wyprodukowany przez firmę „Anwil” S.A. we Włocławku.
- ftalan diizononylowy, produkcji firmy Exxon Mobil.
- LZB 600 – termiczny stabilizator borowo-cynkowy, wyprodukowany przez firmę Acros Chemicals.
- Socal U1S2 Solvay – kreda, o gęstości 2,71 g/cm³ i powierzchni właściwej 16 g/m², dystrybuowana przez Solvay Chemicals International, Belgia, produkcja Ebensee, Austria
- MWCNT – wielościennie nanorurki węglowe wytworzone metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) charakteryzujące się wg danych dostawcy ilością cylindrycznych ścian od 3 do 6, średnicą od 6 do 9 nm i średnią długością 5 μm, dostarczone przez firmę Sigma – Aldrich.

Wytwarzanie nanokompozytów

W początkowym etapie wytwarzania nanokompozytów hybrydowych przygotowano suche mieszaniny PVC (dry blend) zawierające odpowiednio: 100 części PVC, 30 części ftalanu 2 części stabilizatora termicznego i 5 części kredy. Ziarna poli(chloroku winylu) wraz ze stabilizatorem mieszano w mieszalniku szybkoobrotowym, po 10 minutach dodano plastyfikator wraz z odpowiednią ilością

cią MWCNT i mieszano przez 30 minut, na końcu dodano kredę i mieszano 10 minut. Następnie mieszaniny ugniatano w komorze plastografometru Brabendera w czasie 15 minut, w temperaturze 175°C i przy prędkości obrotowej rotorów 30 obr/min. Wytworzony jednorodny materiał rozdrobniono i wytłoczono na granulaty stosując wytłaczarkę laboratoryjną (temperatura przetworstwa 180°C, prędkość obrotowa – 30 obr/min, ślimak: średnica d 14mm, L/d 14). Otrzymany materiał sprasowano przy użyciu prasy hydraulicznej na płytki o wymiarach 100 × 100 mm i grubości 1 mm oraz 2 mm (temperatura prasowania 180°C, ciśnienie prasowania 20 MPa, całkowity czas prasowania – 5min). Zawartość nanorurek węglowych w wytworzonym nanokompozycie wynosiła odpowiednio: 0,01%, 0,1%, 0,5%, 1% oraz 2,5% wagowych.

Metodyka badań

W celu określenia wpływu nanorurek węglowych na właściwości modyfikowanych kredą nanokompozytów PVC/MWCNT przeprowadzono badania termiczne metodą termogravimetryczną TGA w atmosferze azotu i powietrza oraz badania metodą różnicowej kalymetrii skaningowej DSC. Oznaczono masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR i twardość metodą Shore'a A. Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej scharakteryzowano jednorodność rozmieszczenia nanocząstek w osnowie.

Do określenia odporności termicznej nanokompozytów PVC przeprowadzono badania termogravimetryczne w atmosferze azotu i powietrza z szybkością grzania 10°C/min do temperatury 900°C, stosując urządzenie firmy Netzsch TG 204 F3. Analizując otrzymane termogramy TGA określono temperatury w których następuje 1%, 5% i 50 % ubytek masy badanego materiału, oraz wyznaczono masę pozostałości po prażeniu tzw. masę resztkową (*residual mass*). Padanie prowadzono w oparciu o PN-EN ISO 11358. Wyznaczono również stabilność termiczną metodą czerwieni Kongo w temperaturze 200°C, za wynik przyjęto czas, po jakim następuje zabarwienie papierka wskaźnikowego. Pomiar przeprowadzono zgodnie z normą PN-91 C-89291/14.

Temperaturę zeszklenia wyznaczano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 204 F1 firmy Netzsch. Pomiar prowadzono z szybkością grzania i chłodzenia 10°C/min w zakresie temperatur -70°C do +130°C w atmosferze gazu azotu zgodnie z normą PN-EN ISO 11357. Badanie powtórzono 3 razy dla każdego z analizowanych materiałów. Na podstawie zaobserwowanej skokowej zmiany linii podstawowej odpowiadającej zmianie ciepła właściwego wyznaczono temperaturę przejścia szklonego (*inflection point*).

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR oznaczono przy użyciu plastometru obciążnikowego LMI 4000 firmy Dynisco. Zastosowano standardową dysze pomiarową. Pomiar prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133 w temperaturze 180°C pod obciążeniem 2,16kg.

Pomiar twardości wykonano przy użyciu twardościomierza Shore'a typu A firmy Zwick Roell w oparciu o standardy normy PN-ISO 868.

Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 z użyciem maszyny wytrzymałościowej Test Control II Z010 firmy Zwick Roell. Prędkość badania wynosiła 10 mm/min, oznaczanie modułu sprężystości przy statycznym rozciąganiu prowadzono z prędkością badania 1 mm/min.

4. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie analizy obrazów SEM kriogenicznych przełomów badanych nanokompozytów nie zaobserwowano aglomeratów nanorurek węglowych mogących świadczyć o niedostatecznym zdyspersowaniu MWCNT

w osnowie polimerowej. Na obrazach SEM widoczne są również rozproszone cząstki kredy.

Złamane nanorurki wystają częściowo z powierzchni przełomu a połowicznie umocowane są w osnowie poli(chlorku winylu). Świadczy to o dobrej adhezji pomiędzy makrocząsteczkami osnowy a powierzchnią nanorurek węglowych. Wieloetapowy sposób wprowadzania MWCNT do osnowy PVC pozwolił na jednorodne zdyspersowanie nanocząstek [18].

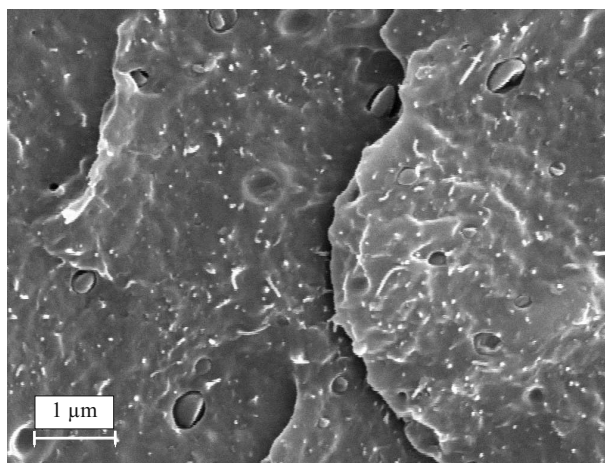
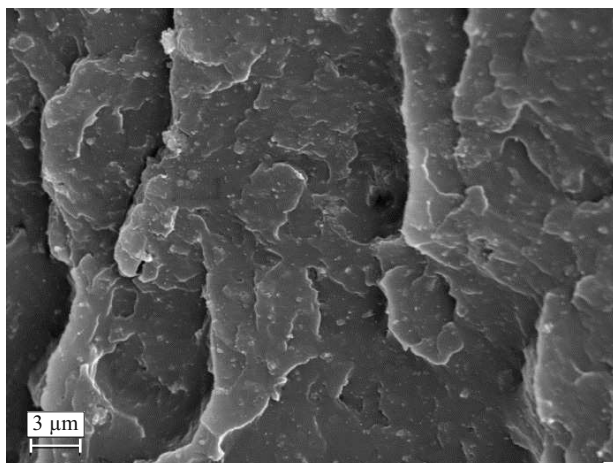
Wprowadzenie nanorurek węglowych do modyfikowanego kredą PVC spowodowało nieznaczny poprawę stabilności termicznej nanokompozytów. W obu analizowanych przypadkach podczas prowadzenia badań stabilności termicznej metodą TGA, w atmosferze azotu jak

Tab. 1. Analiza termogramów TGA nanokompozytów PVC w atmosferze azotu

Zawartość MWCNT (%) wag.	Temperatura, w której następuje 1% ubytku masy [°C]	Temperatura, w której następuje 5% ubytku masy [°C]	Temperatura, w której następuje 50% ubytku masy [°C]	Pozostałość po prażeniu w temp. 900°C (residual mass) [%]
0 (PVC)	214,0	236,3	294,1	13,58
0,01	223,5	239,9	297,4	14,74
0,10	220,7	228,8	295,8	16,02
0,50	218,4	237,4	296,7	16,68
1,00	219,7	238,6	297,7	16,59
2,50	217,8	237,7	299,3	16,95

Tab. 2. Analiza termogramów TGA nanokompozytów PVC w atmosferze powietrza

Zawartość MWCNT (%) wag.	Temperatura, w której następuje 1% ubytku masy [°C]	Temperatura, w której następuje 5% ubytku masy [°C]	Temperatura, w której następuje 50% ubytku masy [°C]	Pozostałość po prażeniu w temp. 900°C (residual mass) [%]
0 (PVC)	222,8	237,4	290,6	2,80
0,01	223,6	238,4	292,9	3,58
0,10	224,7	241,3	296,3	3,75
0,50	225,2	242,1	294,6	3,34
1,00	225,9	245,4	299,3	2,45
2,50	208,7	233,2	294,3	1,75



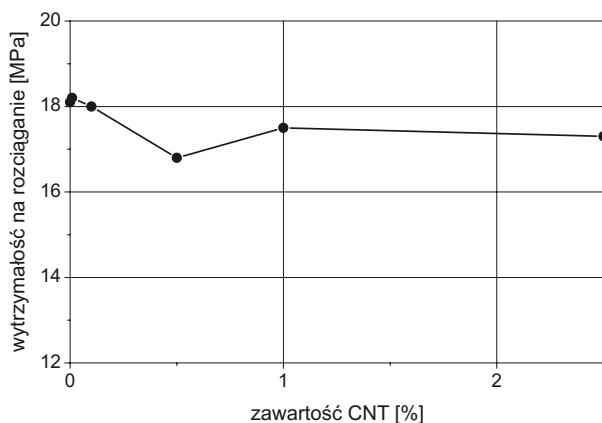
Rys. 1. Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej nanokompozytów PVC/CNT

Tab. 3. Zestawienie wyników temperatury zeszklenia, stabilności termicznej, MFR i twardości Shore'a A badanych nanokompozytów PVC/MWCNT

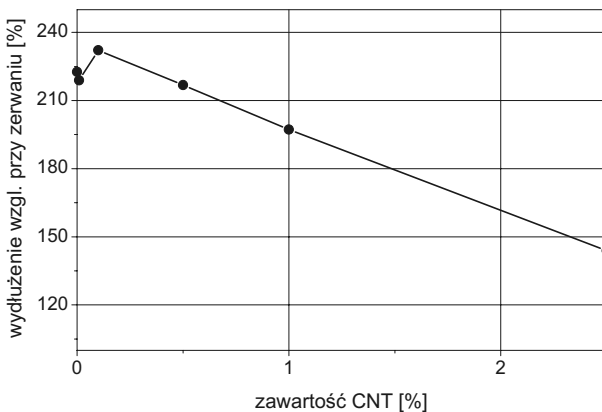
Zawartość MWCNT (%) wag.	Temperatura zeszklenia T_g (°C)	Delta Cp (J/g·K)	Stabilność termiczna metoda czerwieni Kongo (min)	MFR 180°C, 2,16 kg, (g/10min)	Shore A (°Sh)
0 (PVC)	0,6	0,092	18,0	4,8	46
0,01	-0,1	0,056	18,1	9,1	47
0,10	-3,9	0,036	17,5	14,7	47
0,50	-4,7	0,079	17,0	7,8	48
1,00	-5,4	0,072	16,8	5,6	50
2,50	-2,3	0,089	14,5	5,1	52

i powietrza, temperatury, w których następował 1%, 5% czy 50 % rozkład materiału wzrosły w miarę wzrostu zawartości MWCNT (tab. 1 i tab. 2). Jednakże zaobserwowano pogorszenie odporności termicznej dla nanokompozytu zawierającego 2,5% wag MWCNT. Potwierdzają to również badania stabilności termicznej metodą czerwieni Kongo (tab. 3).

Na podstawie analizy temperatury zeszklenia (T_g) wyznaczonej z termogramów DSC zaobserwowano, że



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na rozciąganie w funkcji udziału nanorurek węglowych w nanokompozytach PVC

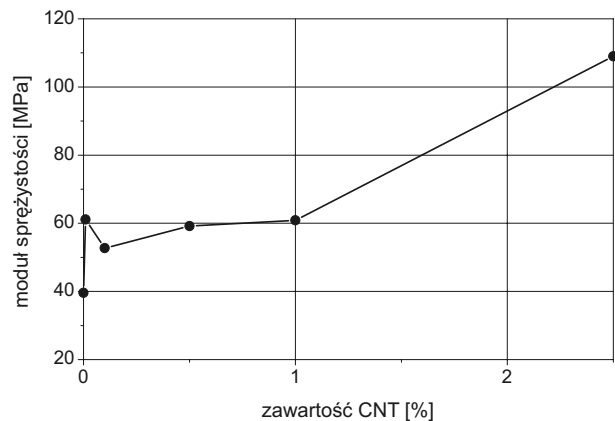


Rys. 3. Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu w funkcji zawartości nanorurek węglowych w nanokompozytach PVC

przy udziale nanocząstek do 1% wag. wartość T_g maleje w porównaniu do PVC niezawierającego MWCNT (tab. 3). W miarę wzrostu zawartości nanorurek (2,5% wag.) wartość T_g powoli wzrasta. Przyczyny spadku wartości temperatury zeszklenia przy niewielkim udziale nanorurek węglowych nie są do końca poznane i wymagają dalszych badań. Prawdopodobnie związane jest to z synergizmem oddziaływań nanorurka – ftalan – makrocząsteczka PVC, co skutkuje zwiększeniem mobilności łańcuchów PVC w nanokompozycie.

Zwiększenie udziału MWCNT wpływa na wysztywnienie struktury osnowy i spadek mobilności segmentów makrołańcuchów PVC a tym samym następuje wzrost wartości temperatury zeszklenia kompozytu. Pośrednio potwierdzają to również badania masowego wskaźnika szybkości płynięcia (tab. 3.), którego wartość początkowo wzrasta w miarę zwiększenia udziału nanocząstek w osnowie a następnie dalszy wzrost zawartości MWCNT powoduje spadek wartości MFR.

Zwiększenie ilości nanorurek węglowych w nanokompozycie nieznacznie wpływa na polepszenie wytrzymałości na rozciąganie (rys. 2), natomiast wraz ze wzrostem udziału MWCNT maleje wydłużenie względne przy zerwaniu (rys. 3). Moduł sprężystości znacznie wzrasta w porównaniu do materiału niemodyfikowanego (39,6 MPa) i wynosi 109 MPa dla nanokompozytu zawierającego 2,5% wag napelnacza (rys. 4.).



Rys. 4. Zależność modułu sprężystości w funkcji udziału nanorurek węglowych w nanokompozytach PVC

5. WNIOSKI

Wieloetapowy sposób wprowadzania nanorurek węglowych i zastosowany sposób wytwarzania nanokompozytów PVC umożliwił homogeniczne rozlokowanie nanocząstek w osnowie PVC, co potwierdzone zostało przez obrazy SEM. Wytworzone nanokompozyty charakteryzowały się polepszoną stabilnością termiczną. Zwiększona zawartość (2,5% wag.) nanorurek w osnowie PVC powoduje obniżenie odporności termicznej. Temperatura przejścia szklistego przy udziale nanonapełniacza do 1% wag. maleje, co może wskazywać na zwiększenie mobilności makrołańcuchów PVC. Dodatek od 0,1% wag. Wzrost zawartości MWCNT w osnowie PVC wpływa na wysztywnienie struktury, zmieszenie mobilności segmentów a tym samym skutkuje przesunięciem temperatury zeszklenia w kierunku wyższych wartości. Taką tendencję zaobserwowano także w przypadku wskaźnika szybkości płynięcia badanych materiałów. Właściwości mechaniczne nie ulegają znacznym zmianom.

BIBLIOGRAFIA

1. Redakcja naukowa Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*. Wydawnictwo PWN 2011
2. Przygocki W., Włochowicz A., *Fulereiny i nanorurki*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010
3. M. Russ, S. Rahatekar, K. Kozioł, H-X. Peng, B. Farmer: *Development of carbon nanotube/epoxy nanocomposites for lightning strike protection*. materiały konferencyjne 18th international conference on composite materials 21-26 sierpień 2011
4. Lengsfeld H., Helfrich F.C., Marquard H.: patent nr US 8.146.861.B2: *Component with carbon nanotubes*, 3 kwiecień 2012.
5. Piszczek K.: *Żelowanie suspensyjnego, nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu)* Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego Bydgoszcz 2009
6. Seachtling H.: *Tworzywa sztuczne. Poradnik*. WNT Warszawa 2000
7. Kalińska D., Płochocka K.: *Zmiększacze tworzyw sztucznych* WNT 1995r
8. Bortel K.: *Wpływ ilości i rodzaju plastyfikatora na zużycie ściernie plastyfikowanego PVC*. Przetwórstwo Tworzyw 4 (lipiec – sierpień) 2012, s. 304,
9. Nakajima N., Harrell E.R. *Rheological observation of gelation and fusion process of poly(vinyl chloride) plastisol*. Adv Polym Tech 1986;6(4), s. 409.
10. Obłój-Muzaj M., Swierz-Motysia B., Szablowska B.: *Polichlorek winylu*. WNT 2007
11. Jang B.N., Wang D., Wilkie C.A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. *Macromolecules* 2005;38(15), s. 6533
12. PN-EN ISO 11358 *Tworzywa sztuczne. Termogravimetrii polimerów*,
13. PN-91 C-89291/14 *Oznaczanie stabilności termicznej metoda czerwieni Kongo*,
14. PN-EN ISO 11357 *Tworzywa sztuczne. Różnicowa kalorymetria skaningowa*,
15. PN-EN ISO 1133. *Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) tworzyw termoplastycznych*,
16. PN-ISO 868 *Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a)*,
17. PN-EN ISO 527 *Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*,
18. Skórczewska K., Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: *Nanocomposites PVC with CNT create by concentrate method* materiały konferencyjne: The 9th EUROFILLERS International Conference, 2011