

Wytwarzanie nanokompozytów PVC/CNT z zastosowaniem czynników dyspergujących

Katarzyna SKÓRCZEWSKA, Danuta CHMIELEWSKA, Kazimierz PISZCZEK, Jolanta TOMASZEWSKA, Tomasz STERZYŃSKI – Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 337-342

Wstęp

Od czasu odkrycia nanorurek węglowych w 1991 r. [2] wiele uwagi poświęca się tworzeniu materiałów z ich udziałem. Ważnym problemem jest przeniesienie niezwykłych właściwości indywidualnych nanorurek węglowych do układów tworzyw polimerowych w skali makro. Właściwości nanokompozytu z nanorurkami węglowymi powiązane są ze stopniem zdyspergowania i sposobem rozmieszczenia nanorurek [3, 4], ale także z dużym współczynnikiem kształtu tych nanonapełniaczy, który wpływa na powstawanie silnych wzajemnych oddziaływań i ich tendencje do aglomeracji. Problem ten jest również bardzo istotny w przypadku wytwarzania nanokompozytów PVC/CNT metodą odparowania rozpuszczalnika [5].

Pokonanie potencjału van der Waalsa dla CNT-CNT (500 eV/ μm) [6] i wytworzenie homogenicznej stabilnej dyspersji wymaga zastosowania energii mechanicznej lub użycia surfaktantów i dyspergatorów obniżających potencjał międzycząsteczkowy [7 ÷ 10].

Często stosowaną metodą dyspergowania CNT w rozpuszczalnikach jest zastosowanie ultradźwięków o odpowiedniej częstotliwości [11]. Użycie ultradźwięków powoduje powstawanie lokalnych naprężeń ścinających w sonikowanej mieszaninie, i rozrywanie lub rozdzielanie splecionych wiązkowych agregatów CNT [12]. Biorąc pod uwagę hydrofobowe zachowanie nanorurek węglowych przewidywano, że w rozpuszczalnikach organicznych ich tendencja do agregacji w postaci splecionych skupisk będzie mniejsza. Jednakże tylko w niektórych rozpuszczalnikach organicznych CNT wykazują optymalną (dostateczną) rozpuszczalność. Jako rozpuszczalniki znajdują zastosowanie takie substancje, które nie wpływają negatywnie na właściwości CNT, a w przypadku roztworów polimerów, nie zmieniają ich właściwości.

Współdziałanie ultradźwięków ze środkami dyspergującymi prowadzi do efektywniejszego dyspergowania nanorurek węglowych [12, 13]. Pomocnicze środki dyspergujące, to przeważnie substancje o długich łańcuchach węglowodorowych halogenopochodne lub fluoropochodne z atomami C w łańcuchu (od 6 do 40), z jednofunkcyjną grupą alkenową lub alkilową, i z co najmniej jednym bocznym łańcuchem kwasu karboksylowego, fosforowego, sulfonowego lub estry tych kwasów. Oddziaływanie hydrofobowo-hydrofilowe pomiędzy nanorurkami a cząsteczkami dyspergatora powoduje steryczną stabilizację nanocząstek w rozpuszczalnikach podczas działania różnymi czynnikami dezintegrującymi (najczęściej sonikacją).

Stosowanie środków dyspergujących prowadzi do ustabilizowania zawiesiny zdezagregowanych nanorurek węglowych, nie powodując ich destrukcji [14, 15] i stanowi jeden ze sposobów niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanocząstek [16].

Sklonność CNT do aglomeracji stanowi poważną techniczną barierę w ich zastosowaniu w technologiach przemysłowych, które wymagają materiału o powtarzalnych właściwościach. Dlatego celowe jest poszukiwanie (stosowanie) takich rozwiązań, które umożliwiają wytworzenie stabilnej suspensji CNT, nie powodując pogorszenia właściwości wytwarzanego nanokompozytu [17, 18]. Stosując środki dyspergujące i surfaktanty można wytworzyć stabilne homogeniczne dyspersje nanorurek węglowych przez zwiększenie odpychających oddziaływań sterycznych lub elektrostatycznych pomiędzy pojedynczymi nanocząstkami, co zapobiega ich agregacji [19].

Do tej pory w literaturze fachowej bardzo mało miejsca poświęcono modyfikacji PVC nanorurkami węglowymi. Jako pierwszy ten sposób modyfikacji zaproponował zespół naukowców UTP w Bydgoszczy [20]. Istotne znaczenie w produkcji nanokompozytów PVC/CNT ma opracowanie metody optymalnej dezintegracji aglomeratów i kontrolowanego rozdystrybuowania pojedynczych nanorurek węglowych w osnowie PVC.

Cel pracy

Celem badań była analiza wpływu dyspergatorów na jakość i stabilność dyspersji MWCNT w roztworze PVC w THF oraz ocena wpływu tych dyspergatorów na jednorodność otrzymanych folii nanokompozytowych.

Surowce

Jako osnowę polimerową otrzymanych nanokompozytów użyto: suspensyjny poli(chlorek winylu) PVC S61 (ANWIL SA Włocławek), wielościenne nanorurki węglowe MWCNT (firmy Aldrich Chemistry) o średnicy zewnętrznej 7-15 nm i długości od 0,5- 200 μm , dodatki stosowane do PVC: MOK17 (ester kwasu tioglikolowego i di-n-butylocyny) i stabilizator termiczny cynoorganiczny Mark 17M (Acros, Belgium). Jako rozpuszczalnik zastosowano tetrahydrofuran, 98,5% $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (THF), natomiast jako dyspergatory kwas oleinowy $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (OA) i oleinian metylu $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (MO).

Metodyka badań

Sporządzono dyspersje MWCNT w 6% roztworze PVC w THF, z różnym udziałem dwóch rodzajów środków dyspergujących. Zawartość MWCNT we wszystkich dyspersjach wynosiła 1% wag. w stosunku do PVC, natomiast zmienną zawartość dyspergatorów obliczano w stosunku do zawartości nanorurek. Skład dyspersji zestawiono w tabelicy I. Następnie mieszaniny poddano dezintegracji ultradźwiękowej przy użyciu sonikatora SONOPULS Bandelin z głowicą prętową w czasie 100 minut i w temperaturze otoczenia. Z każdej dyspersji 10 cm^3 i umieszczono w szklanych cylindrach miarowych w celu prowadzenia wizualnej kontroli procesu reaglomeracji i sedymentacji nanocząstek.

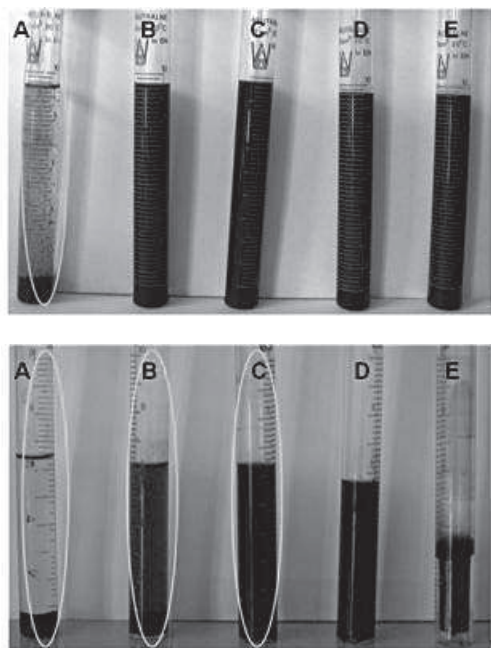
Pozostałą część wytworzonych dyspersji wylano na płytki szklane. Po odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej otrzymano cienkie folie nanokompozytów PVC z nanorurkami węglowymi.

Tabela I
Skład dyspersji i otrzymanych z nich nanokompozytów PVC/MWCNT w przeliczeniu na 100 cz. wag. PVC

symbol próbki	PVC, cz.wag.	MWCNT, cz. wag.	oleinian metylu (MO), cz. wag.	kwas oleinowy (OA), cz. wag.
A	100	1	-	-
B	100	1	0,02	-
C	100	1	-	0,02
D	100	1	0,01	-
E	100	1	-	0,01

Wyniki

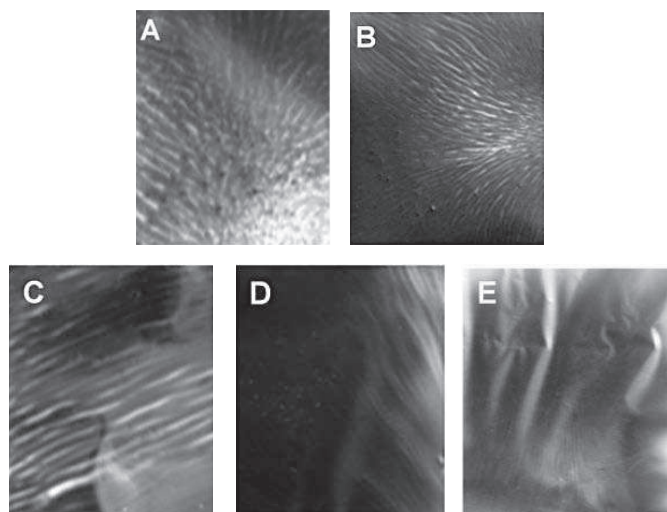
Proces reaglomeracji i sedymentacji obserwowano wizualnie dla sonikowanych dyspersji CNT w roztworze PVC. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia wytworzonych dyspersji po 24 h i 60 dniach.



Rys. 1. Postać dyspersji nanorurek węglowych (zawartość MWCNT 1% wag.) w roztworze PVC w THF wytworzonych z udziałem zmiennej ilości dyspergatorów po 24 h i po 60 dniach. Skład dyspersji według oznaczeń jak w tablicy I

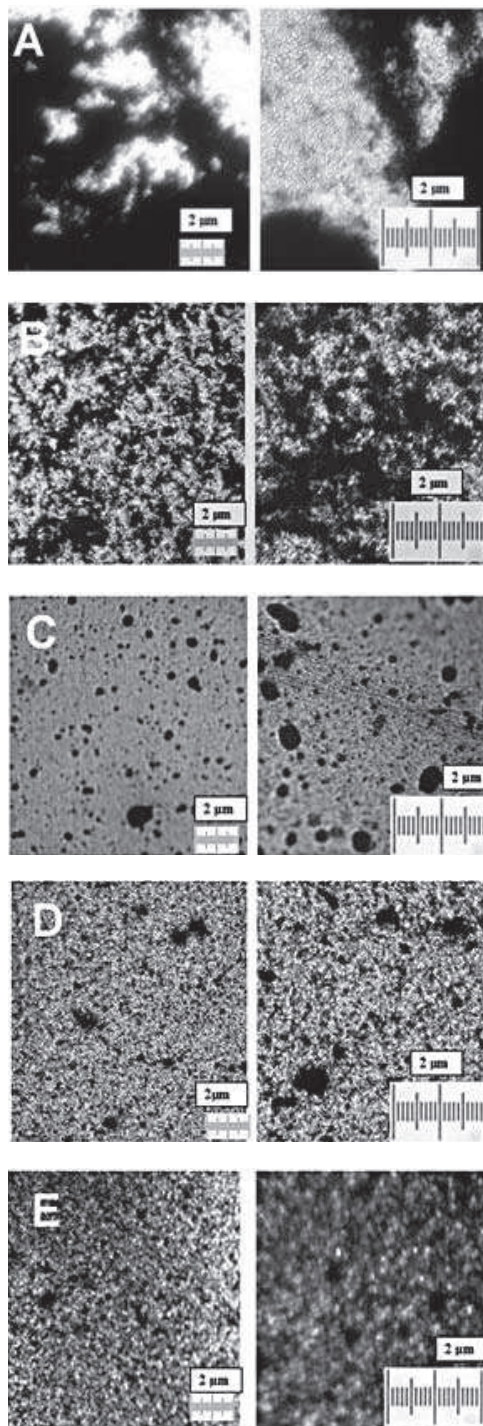
Pierwsza dyspersja wytworzona bez udziału dyspergatorów (A) uległa całkowitej reaglomeracji i sedymentacji już po 24 h. Nanorurki rozproszone w dyspersji z dodatkiem 0,02 cz. wag. oleinianu metylu (B) zaczęły reaglomerować i sedymentować po ok. 12 dniach. Po 25 dniach ten sam proces zaobserwowano dla dyspersji CNT wytworzonej z dodatkiem 0,02 cz. wag. kwasu oleinowego (C).

Natomiast dyspersje CNT, w których udział dyspergatorów był mniejszy (D, E) charakteryzowały się stabilnością rozproszenia nano-cząstek w całym okresie prowadzenia obserwacji (60 dni). Stwierdzono, że kwas oleinowy, w porównaniu do oleinianu metylu, wykazuje lepsze właściwości dyspergujące, gdyż utrzymywał on MWCNT w rozproszeniu w dłuższym czasie (E). W próbce niezawierającej dyspergatora (A) zaobserwowano wyraźny rozdział faz mieszaniny: MWCNT opadły na dno próbki tworząc fazę dolną i pozostawiając klarowny roztwór PVC. Stosowanie niewielkiej ilości dyspergatorów korzystnie wpłynęło na stabilność dyspersji CNT w roztworze PVC w THF.



Rys. 2. Obraz folii nanokompozytów PVC/MWCNT zawierających 1% wag. MWCNT wytworzonych przy użyciu dyspergatorów

Przeprowadzono także ocenę jakości dyspersji nanorurek węglowych w wytworzonych foliach nanokompozytowych. Porównując zdjęcia nanokompozytów, zaobserwowano znaczną różnicę jednorodności rozproszczenia nanonapełniacza. W foliach, które zawierały dyspergator, MWCNT rozproszone są lepiej i tworzą mniej skupisk niż w folii, do przygotowania której nie użyto dyspergatora (A). Zaobserwowano także, że folie nanokompozytowe, otrzymane przy udziale mniejszej ilości dyspergatorów (D, E), charakteryzowały się bardziej jednorodną strukturą niż w przypadku folii, w których zastosowano większy udział tych dyspergatorów.



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe folii nanokompozytów PVC/MWCNT wytworzonych bez i z zastosowaniem dyspergatorów

Dla lepszego zobrazowania wpływu dyspergatorów na rozmieszczenie nanorurek węglowych w foliach nanokompozytowych dokonano obserwacji mikroskopowych folii w świetle przechodzącym.

Z obserwacji mikroskopowych wynika, że w otrzymanych nanokompozytach PVC występują skupiska nanorurek węglowych o różnych kształtach i wymiarach (rys. 3).

Największe aglomeraty MWCNT w PVC zaobserwowano w próbkę, którą wytworzono bez środka dyspergującego (A). Rozmiar tych aglomeratów był znacznie większy niż w nanokompozytach, do których dodano dyspergator, niezależnie od rodzaju.

Najlepszą dyspersję MWCNT w osnowie polimerowej PVC zaobserwowano dla nanokompozytu wytworzonego z dodatkiem 0,01 cz. wag. kwasu oleinowego jako dyspergatora (E), w którym obserwowana wielkość aglomeratów nanorurek węglowych wynosiła ok. 0,1-1 μm . Natomiast w nanokompozycie PVC z nanorurkami węglowymi, do przygotowania którego użyto większe stężenie kwasu oleinowego (C), zaobserwowano więcej drobnych skupisk MWCNT i aglomeratów materiał był znacznie mniej jednorodny.

Zastosowanie 0,01 cz. wag. oleinianu metylu skutkuje dobrą dyspersją nanonapelniaacza w osnowie PVC (D). W próbce tej obserwowano występowanie wielu drobnych aglomeratów nanorurek węglowych o zróżnicowanych wymiarach od 0,1 μm do 1 μm . Natomiast w próbce, do której dodano dyspergator w większym stężeniu (B), MWCNT były znacznie gorzej rozproszone i tworzyły większe ilości aglomeratów.

Wnioski

Zastosowane dyspergatory (kwas oleinowy i oleinian metylu) poprawiły dyspergowalność nanorurek węglowych w osnowie PVC. Dyspersje nanorurek wytworzone z dodatkiem dyspergatorów cechowały się ponadto większą trwałością (stabilnością), a procesy reaglomeracji i sedymentacji zachodziły wolniej, w porównaniu do dyspersji bez dyspergatorów.

Pomimo stosowania techniki dezintegracji ultradźwiękowej z równoczesnym dodatkiem dyspergatorów, otrzymane nanokompozyty PVC z nanorurkami węglowymi zawierały aglomeraty nanocząstek. Zaobserwowano jednak, że w nanokompozytach wytworzonych przy niższym stężeniu środków pomocniczych tych aglomeratów było mniej. Analizując zdjęcia mikroskopowe stwierdzono, że najlepszą jednorodność rozmieszczenia nanorurek węglowych w osnowie PVC otrzymano stosując mniejsze stężenie oleinianu metylu.

Konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań nanokompozytów PVC/CNT wytworzonych przy zastosowaniu pomocniczych środków dyspergujących i określenie wpływu udziału dyspergatorów na właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytów PVC/CNT.

Literatura

- Zgłoszenie patentowe WO 2008/054472 A2, Heintz A., Cafmeyer J., Elhard J., Vijayendran B.: *Methods of dispersing carbon nanotubes*.
- Iijima S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 1991, **354**, 56.
- Luo D., Wang W.X., Takao Y.: *Effects of the distribution and geometry of carbon nanotubes on the macroscopic stiffness and microscopic stresses of nanocomposites*. Composites Science and Technology 2007, **67**, 2947.
- Foster J., Singamaneni S., Kattumenu R., Bliznyuk V.: *Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films*. Journal of Colloidal and Interface Science 2005, **28**, 167.
- Zgłoszenie patentowe P 387740 Piszczek K.: *Sposób wytwarzania nanokompozytów z poli(chloru winyli) i kopolimerów chloru winyli z nanorurkami węglowymi*. Polska.
- Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S.: *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*. Phys. Rev. 2000, **B 62**, 13104.
- Vaisman L., Wagner H.D., Marom G.: *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advance in colloid and Interface Science 2006, **128-130**, 37.
- Etika K. C., Cox M. A., Grunlan J. C.: *Tailored dispersion of carbon nanotubes in water with pH-responsive polymers*. Polymer 2010, **51**, 1761.
- Lin D., Liu N., Yang K., Xing B., Wu F.: *Different stabilities of multiwalled carbon nanotubes in fresh surface water samples*. Environmental Pollution 2010, **158**, 1270.
- Hilding J., Grulke E., Zhang G., Lockwood F.: *Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids*. Journal of Dispersion Science and Technology 2003, **24**, 1.
- Sato H., Sano M.: *Characteristics of ultrasonic dispersion of carbon nanotubes aided by antifoam*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2008, **322**, (1-3), 103.
- Yao Wang, Jun Wu, Fei Wei: *A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio*. Carbon 2003, **41**, 2939.
- Caneba G.T., Dutta C., Agrawal V., Rao M.: *Novel ultrasonic dispersion of carbon nanotubes*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 2010, **9**, 165.
- Chen J., Liu H.Y., Weimer W.A., Halls M.D., Waldeck H.D., Walker G.C.: *Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers*. Journal of the American Chemical Society 2002, **124**, 9034.
- O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y.H., Haroz E.: *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical Physics Letters 2001, **342**, 265.
- Yurekli K., Mitchell C., Krishnamoorti R.: *Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society 2002, **126**, 9902.
- Morcom M., Atkinson K., Simon G.P.: *The effect of carbon nanotube properties on the degree of dispersion and reinforcement of high density polyethylene*. Polymer 2010, **51**, 3540.
- Ayewah D., Davis D., Krishnamoorti R., Lagoudas D., Sue H.-J., Willson M.: *A surfactant dispersed SWCNT-polystyrene composite characterized for electrical and mechanical properties*. Composites Part A 2010, **41**, 842.
- Ajayan P.M., Tour J.M.: *Nanotube composites*. Nature 2007, **447**, 1066.
- Broza G., Piszczek K., Schulte K., Sterzynski T.: *Nanocomposite of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes*. Composite Science and Technology 2007, **67**, 890.

Badania realizowane w ramach projektu badawczego PB/3889/TO2/2008/35 "Nanokompozyty PVC z nanorurkami węglowymi - wytwarzanie, struktura, właściwości".

Mgr inż. Katarzyna SKÓRCZEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (2007), obecnie doktorantka Politechniki Poznańskiej, asystent w Zakładzie Technologii Polimerów UTP, specjalizuje się w zagadnieniach technologii polimerów, w szczególności wytwarzaniem i właściwościami materiałów nanokompozytowych.

Mgr inż. Danuta CHMIELEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy (2010), obecnie doktorantka Politechniki Poznańskiej, specjalizuje się w zagadnieniach technologii polimerów usieciowanych.

Dr hab. Kazimierz PISZCZEK ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Jest kierownikiem Zakładu Technologii Polimerów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Opublikował ponad 100 prac w zakresie modyfikacji polimerów termoplastycznych, dotyczących zwłaszcza PVC.

Dr inż. Jolanta TOMASZEWSKA absolwentka Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (2010), jest adiunktem w Zakładzie Technologii Polimerów UTP w Bydgoszczy. Specjalizuje się w technologii polimerów, w szczególności zajmuje się modyfikacją termoplastów napelniaaczami naturalnymi oraz hybrydowymi materiałami nanokompozytowymi.

Prof. dr hab. inż. Tomasz STERZYŃSKI jest absolwentem Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Poznańskiej, gdzie kieruje Zakładem Tworzyw Sztucznych. Jednocześnie prowadzi zajęcia dydaktyczne i kieruje pracami badawczymi na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Opublikował ponad 200 prac w zakresie badań podstawowych i aplikacyjnych polimerów modyfikowanych, uczestniczy w realizacji wielu ważnych projektów badawczych. Szczególnie troszczy się o rozwój młodej kadry naukowej, jest promotorem 8 zakończonych przewodów doktorskich i wielu recenzji w przewodach doktorskich, habilitacyjnych i profesorskich. Obszar jego zainteresowań naukowych to struktura i reologia polimerów oraz nanokompozyty.