

# Badania modyfikacji nanocząstek $\text{TiO}_2$ i $\text{SiO}_2$ do zastosowań w nanokompozytach polimerowych

Bogusława GRADZIK, Mirosława EL FRAY, Ewa WIŚNIEWSKA – Instytut Polimerów, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 621-626

## Wstęp

Nanocząstki wykazują silną tendencję do aglomeracji wskutek oddziaływań elektrostatycznych [1]. Skutecznym sposobem niwelacji tego efektu jest modyfikacja chemiczna lub fizyczna nanocząstek [2]. W jej wyniku, nanocząstki, które mają stanowić fazę wzmacniającą w nanokompozytach polimerowych [3], nie tworzą aglomeratów, dzięki czemu wykazują równomierne rozproszenie w matrycy polimerowej i tym samym wpływają korzystnie na wiele cech, tj. np. właściwości powierzchniowe, mechaniczne, itp.

Na ogół, modyfikacja powierzchniowa nanocząstek krzemionki, ditlenku tytanu [4, 5] i innych tlenków metali, może być przeprowadzana metodami chemicznymi lub fizycznymi. Metody chemiczne polegają na modyfikacji albo związkami małowcząsteczkowymi (organicznymi lub nieorganicznymi), albo poprzez naszczepianie polimerów. Do modyfikacji chemicznej powierzchni nanocząstek stosuje się najczęściej związki typu silany lub tytaniiany. Silanowe promotory adhezji są najczęściej stosowanymi środkami modyfikującymi. Zakończone są one organicznymi grupami funkcyjnymi ulegającymi hydrolizie. Ogólna struktura promotorów adhezji może być przedstawiona jako  $\text{RSiX}_3$ , gdzie X oznacza grupy ulegające hydrolizie, którymi są zazwyczaj grupy chlorowe, etoksykowe lub metoksykowe. Grupa organiczna R może mieć różną funkcjonalność, zależnie od rodzaju stosowanego polimeru. Grupy funkcyjne X reagują z grupami hydroksylowymi znajdującymi się na powierzchni krzemionki lub ditlenku tytanu, podczas gdy łańcuch alkilowy może reagować z matrycą polimerową. W ten sposób otrzymuje się nanocząstki o właściwościach hydrofobowych. Grupy -OH na powierzchni krzemionki umożliwiają kowalencyjne przyłączanie różnego rodzaju trialkoksyorganosilanów funkcjonalizowanych takimi grupami funkcyjnymi, jak aminowa ( $-\text{NH}_2$ ) czy merkaptylowa ( $-\text{SH}$ ). Modyfikacja grupami aminowymi jest procesem wysoce wydajnym i zapewniającym równomierne pokrycie powierzchni nanocząstek krzemionkowych grupami funkcyjnymi. Nanocząstki krzemionki z grupami aminowymi mogą być następnie użyte do otrzymania cząstek krzemionki z grupami karboksylowymi. Naszczepianie polimerów na powierzchni nanocząstek krzemionki, lub tlenku tytanu, jest także efektywną metodą prowadzącą do wzrostu hydrofobowości cząstek i, w konsekwencji, do korzystnych oddziaływań międzyfazowych w nanokompozytach polimerowych.

Modyfikacja powierzchniowa oparta na fizycznych oddziaływań jest zazwyczaj prowadzona poprzez zastosowanie surfaktantów lub makrocząsteczek, adsorbowanych na powierzchni nanocząstek tlenków metali (krzemionki, ditlenku tytanu). Zasada działania surfaktantów polega na selektywnej adsorpcji grup polarnych pochodzących od surfaktantu na powierzchni nanocząstek poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Surfaktant może zmniejszyć oddziaływanie pomiędzy nanocząstkami krzemionki lub ditlenku tytanu tworzących aglomeraty, poprzez zmniejszenie sił fizycznego przyciągania pomiędzy nimi i może być łatwo wprowadzony do matrycy polimerowej [2].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań spektroskopowych procesu modyfikacji nanocząstek ditlenku tytanu i ditlenku krzemu związkiem alkilenosilanowym i kwasem tłuszczowym, w celu uzyskania nanocząstek o zmniejszonej podatności na aglomerację.

## Część eksperymentalna

### Modyfikacja powierzchniowa nanocząstek

Nanocząstki ditlenku tytanu (Aeroxide P25, Evonik) o wielkości 21 nm ogrzewano przez 6h pod chłodnicą zwrotną z 3-aminopropylotrietoksyloksysilanem (APTES) w środowisku toluenu i metyloizobutyloketonu (MIBK). Następnie, zmodyfikowane nanocząstki przemyto odpowiednio toluenem lub MIBK oraz eterem poprzez odwirowanie i wysuszone. Nanocząstki krzemionki (Aerosil R972 – hydrofobowe i Aerosil I30 – hydrofilowe) o wielkości 16 nm ogrzewano przez 6h pod chłodnicą zwrotną z 3-aminopropylotrietoksyloksysilanem (APTES) w środowisku metyloizobutyloketonu (MIBK), następnie przemyto MIBK i eterem poprzez odwirowanie oraz wysuszone. Wykonano również modyfikację nanocząstek krzemionkowych kwasem oleinowym (OA) w środowisku n-heksanu, ogrzewając je pod chłodnicą zwrotną przez 4h, następnie przemyto mieszaniną woda/etanol (3/7 obj.) i wysuszone.

### Przygotowanie próbek do spektroskopii w podczerwieni (IR)

Nanocząstki ditlenku tytanu i krzemionki utarto w moździerzu agatowym z KBr i przesypało do plastikowych pojemniczków, które dzień przed wykonaniem badania IR umieszczano w suszarce próżniowej w temperaturze ok. 40°C w celu wysuszenia. Stężenie próbek do badania IR wynosiło 5% wag. Z wysuszonego proszku niemodyfikowanych i modyfikowanych nanocząstek ditlenku tytanu oraz krzemionki przygotowano w prasie tabletki o średnicy 3 mm. Dodatkowo przygotowano modyfikatory powierzchni nanocząstek, tj. 3-aminopropylotrietoksyloksysilan (APTES) i kwas oleinowy (OA), do badania na szkiełku z NaCl. Widma wykonano przy użyciu spektrometru SPECORD M80 CARL ZEISS JENA.

### Przygotowanie próbek do spektroskopii w ultrafiolecie (UV-Vis)

Przygotowano dyspersje nanocząstek, niemodyfikowanego i modyfikowanego ditlenku tytanu w etanolu o stężeniu 0,02% wag., i wykonano widma metodą światła przechodzącego przy użyciu spektrometru SPECORD M40 CARL ZEISS JENA. Dodatkowo wykonano widma próbek nanocząstek ditlenku tytanu w postaci czystych proszków metodą odbiciową przy użyciu spektrometru UV-Vis V-650 Jasco.

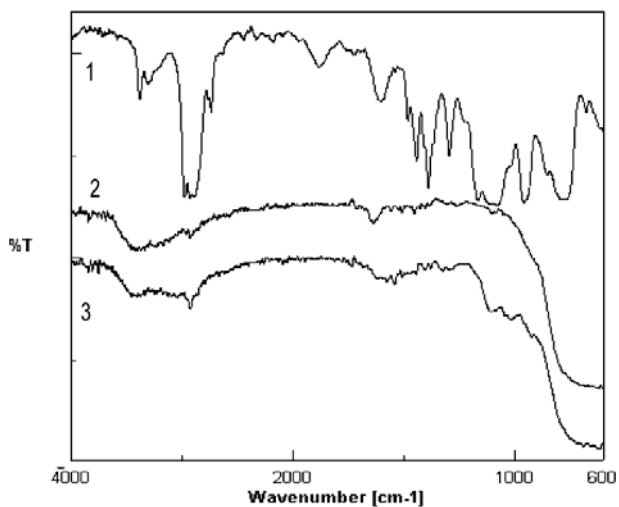
## Wyniki badań i ich omówienie

### Spektroskopia w podczerwieni (IR)

#### Modyfikacja powierzchniowa ditlenku tytanu

Na rysunku 1 przedstawiono widma transmisyjne w podczerwieni modyfikatora APTES (1), niemodyfikowanego (2) i modyfikowanego ditlenku tytanu w toluenie (3) oraz metyloizobutyloketonie – MIBK (4). Widmo nr 2 dla niemodyfikowanego ditlenku tytanu o długości fali poniżej 700  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada wiązaniom Ti-O i Ti-O-Ti na jego powierzchni. Mały pik przy długości fali ok. 1640  $\text{cm}^{-1}$  i intensywny pik przy długości fali pomiędzy 3400 i 3200  $\text{cm}^{-1}$  jest wywołany drganiem rozciągającymi, zarówno od zaadsorbowanej wody jak i od grup hydroksylowych (-OH) obecnych w nanoproszku. Po procesie modyfikacji powierzchniowej ditlenku tytanu aminosilanem (APTES), pojawia się zarówno w toluenie jak i MIBK, charakterystyczny pik przy długości

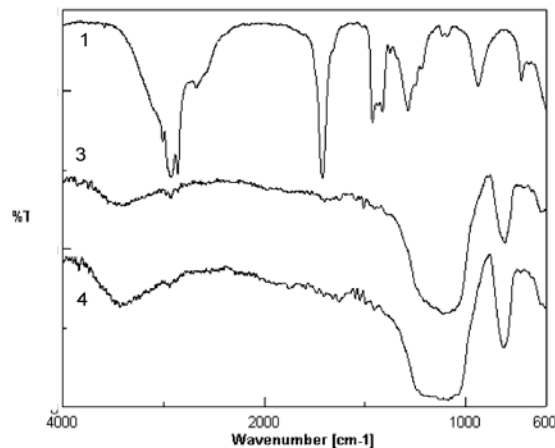
fali ok. 1540  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadający grupom  $-\text{NH}_2$  pochodzącym od grup aminowych obecnych w aminosilanie, co pokazano na widmie nr 3 i 4. W dodatku, inny mały pik od strony wiązania Ti-O-Ti, o długości fali ok 1120  $\text{cm}^{-1}$ , wskazuje na powstanie wiązania C-N. Mały pik o długości fali pomiędzy 3000 – 2923  $\text{cm}^{-1}$  świadczy o obecności grup  $-\text{CH}_2-$ , co dowodzi, że powierzchnia nanocząstek ditlenku tytanu uległa modyfikacji APTES.



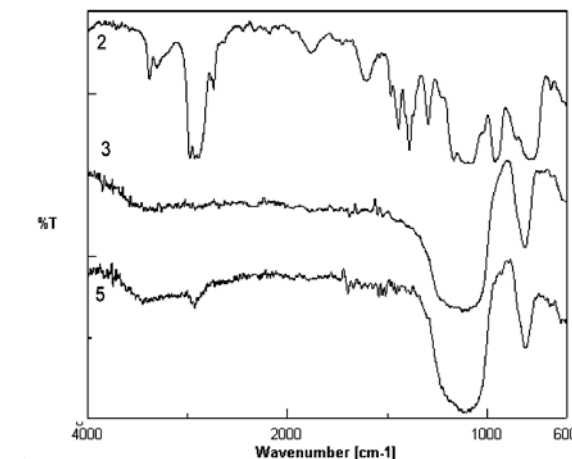
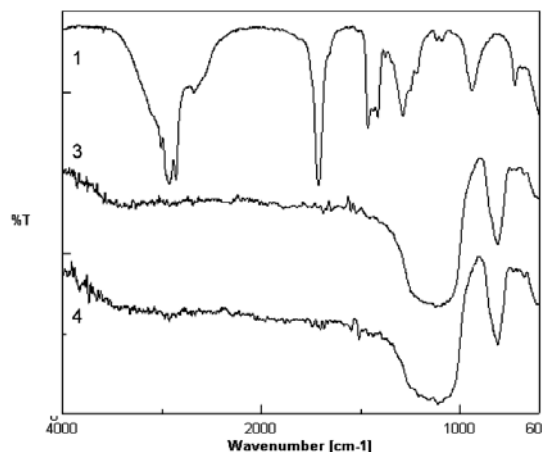
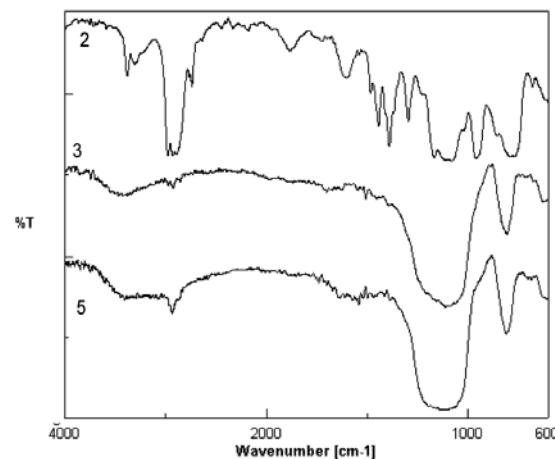
Rys. 1. Widma IR modyfikatora (1), ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) przed (2) i po modyfikacji APTES w toluenie (3) i MIBK (4)

### Modyfikacja powierzchniowa ditlenku krzemu

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono widma transmisyjne w podczerwieni modyfikatora OA (1) i APTES (2), niemodyfikowanego (3) i modyfikowanego ditlenku krzemu w n-heksanie (4) oraz metyloizobutyloketonie – MIBK (5). Pik pochodzący od wiązań Si-O-Si na powierzchni krzemionki (rys. 1 i 2) jest widoczny przy długości fali ok. 1080  $\text{cm}^{-1}$ , dla widma nr 3, 4 i 5. Na widmie nr 4, (rys. 2) pik przy długości fali 2936  $\text{cm}^{-1}$  wskazuje na obecność długiego łańcucha alkilowego pochodzącego od kwasu oleinowego (OA), natomiast ten sam pik na rysunku 3 jest mało intensywny. Na rysunku 2 pik przy długości fali ok. 1705  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada grupom karboksylowym  $-\text{COOH}$  pochodzącym od kwasu; na rysunku 3 nie zaobserwowano tego pik. Obecność pik w widmie nr 4 przy długości fali 3430  $\text{cm}^{-1}$ , świadczy o niecałkowitym przereagowaniu grup  $-\text{OH}$  z kwasem oleinowym na powierzchni ditlenku krzemu. Prawdopodobnie większa ilość OA w stosunku do  $\text{SiO}_2$  spowodowałaby całkowite przereagowanie grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki.

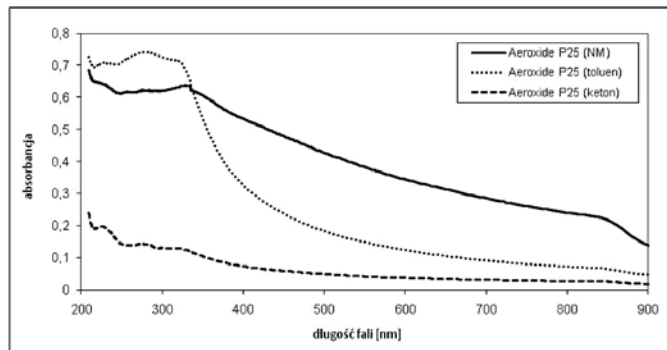


Rys. 2. Widma IR modyfikatora OA (1) i APTES (2), krzemionki ( $\text{SiO}_2$  Aerosil 130) przed (3) i po modyfikacji OA w n-heksanie (4) i APTES w MIBK (5)

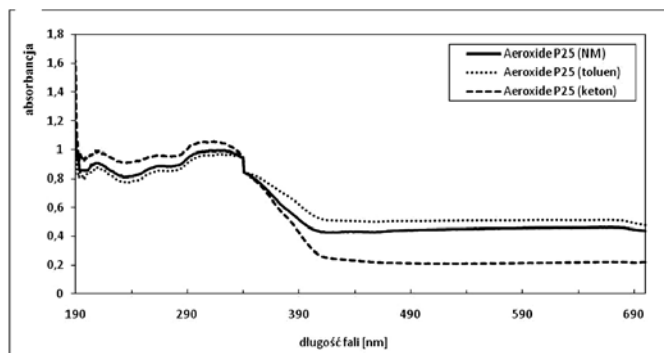


Rys. 3. Widma IR modyfikatora OA (1) i APTES (2), krzemionki ( $\text{SiO}_2$  Aerosil R972) przed (3) i po modyfikacji OA w n-heksanie (4) i APTES w MIBK (5)

Na rysunku 3 brakuje tego pik, co może być spowodowane charakterem chemicznym krzemionki, która jest już komercyjnie zmodyfikowana. Po procesie modyfikacji krzemionki APTES-em w środowisku MIBK, jak pokazano na widmie nr 5, w przypadku obu krzemionek pojawia się charakterystyczny pik przy długości fali ok. 1540  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadający grupom  $-\text{NH}_2$  pochodzącym od grup aminowych obecnych w aminosilanie. Mały pik o długości fali ok. 2923  $\text{cm}^{-1}$  świadczy o obecności grup  $-\text{CH}_2-$ , na powierzchni obu krzemionek, co dowodzi, że powierzchnia nanocząstek ditlenku krzemu uległa modyfikacji APTES-em.



Rys. 4. Widmo UV-Vis ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) przed (NM) i po modyfikacji APTES w toluenie i ketonie (MIBK) wykonane metodą światła przechodzącego



Rys. 5. Widmo UV-Vis ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) przed (NM) i po modyfikacji APTES w toluenie i ketonie (MIBK) wykonane metodą odbiciową

### Spektroskopia w ultrafiolecie (UV-Vis)

Na rysunku 4 przedstawiono widma UV-Vis wykonane dla niemodyfikowanego (NM) i modyfikowanego ditlenku tytanu w toluenie oraz metyloizobutyloketonie – MIBK w postaci dyspersji nanocząstek w etanolu, natomiast widmo UV-Vis (rys. 5) wykonano metodą odbiciową, gdzie próbki przygotowano w postaci czystego proszku. Metody badania są porównywalne. W przypadku obu widm próg absorpcji występuje przy długości fali 340 nm. Modyfikowane nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wykazują większy spadek wartości absorpcji od tych niemodyfikowanych, przy czym dla ditlenku tytanu modyfikowanego w środowisku MIBK spadek ten jest największy.

### Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań modyfikacji powierzchniowej nanocząstek  $\text{TiO}_2$  (Aeroxide P25, Evonik) i  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 130 – hydrofilowe i Aerosil R972 – hydrofobowe, Evonik) do zastosowań w syntezie nanokompozytów polimerowych. Na podstawie analizy widm IR i UV-Vis stwierdzono, że najefektywniej przebiegła modyfikacja nanocząstek ditlenku tytanu i krzemionki przy użyciu APTES w środowisku MIBK. Ocena efektywności przeprowadzonej modyfikacji zostanie dokonana na podstawie prac polegających na wytworzeniu nanokompozytu polimerowego z użyciem tak zmodyfikowanych nanocząstek.

### Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu N N507 471838.

### Literatura

1. Bagwe R.P., Hilliard L.R., Tan W.: *Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding*. Langmuir 2006, **22**, 4357-4362.
2. Zou H., Wu S., Shen J.: *Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications*. Chem. Rev. 2008, **108**, 3893-39573.
3. Królikowski W., Rostaniec Z.: *Nanokompozyty polimerowe* Kompozyty 2004, **4**, 9.
4. Nadolny A.J.: *Biodegradable polymers from renewable resources*. PAN, Conference Vienna (2007), Piegat A., El Fray M., 93-99.
5. Piegat A., El Fray M., Jawad H., Chen Q., Boccaccini A.R.: *Inhibition of calcification of polymer-ceramic composites incorporating nanocrystalline  $\text{TiO}_2$* . Advances in Applied Ceramics 2008 **107**, 5, 287-292.

Bogusława GRADZIK jest studentką drugiego roku studiów II stopnia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, realizującą pracę dyplomową w Zakładzie Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych. Zainteresowania: chemia polimerów, medycyna.

Dr hab. inż. Mirosława EL FRAY, prof. nzw. ZUT jest kierownikiem Zakładu Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych w Instytucie Polimerów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Dr inż. Ewa WIŚNIEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, gdzie uzyskała stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Polimerów w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

## Chemia w rozwoju i postępie cywilizacji

7 czerwca br. w Gmachu Senatu RP w Warszawie Marszałek Senatu RP Bogdan Borusewicz zaprosił na konferencję „**Chemia w rozwoju i postępie cywilizacji**” zorganizowaną przez Polskie Towarzystwo Chemiczne.

### W programie znalazły się wystąpienia:

- Prof. Barbara Kudrycka - *Nauki ścisłe w rozwoju cywilizacji*
- Prof. Małgorzata Witko – *Kobiety w nauce na przestrzeni dziejów*
- Prof. Bogusław Buszewski – *Maria Skłodowska-Curie jej życie i osiągnięcia*
- Małgorzata Sobieszczak-Marciniak – *Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie, jego rola i znaczenia dla obecnych i potomnych*
- Prof. Halina Lichočka – *O Ignacym Mościckim, czyli historia o chemii i polityce*
- Prof. Janusz Rachoń – *Smutna historia odkrycia, które zmieniło świat*
- Prof. Andrzej Chmielewski – *Chemia dla energetyki jądrowej*