

# NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE OPARTE NA NANORURKACH WĘGLOWYCH

**Zbigniew Rosłaniec**  
**Instytut Inżynierii Materiałowej**  
**Politechnika Szczecińska**  
**al. Piastów 19**  
**70-310 Szczecin**

W 2003 r. Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej przedstawił koncepcję uzyskiwania nanokompozytów polimerowych opartych na nanorurkach węglowych metodą „*in situ*”, tzn. podczas syntezy polimerów kondensacyjnych [1]. Dyspersja nanorurek w monomerach i dalsze prowadzenie polikondensacji z ich udziałem zapewnia odpowiednią dystrybucję nanorurek w polimerze. Zainteresowanie tą metodą przez grupy naukowe z Uniwersytetu Technicznego w Hamburgu (prof. K. Schulte, dr G. Broza) oraz z Instytutu Struktury Materii w Madrycie (dr T. Ezquerro, prof. F.J. Balta-Calleja) doprowadziło do podjęcia współpracy w ramach V Programu Ramowego UE: Thematic Network: „Carbon Nanotubes for Future Industrial Composites: theoretical potential versus immediate application”; CNT-Net; Contact No. GTC1 2000-28052. Wymiana doświadczeń międzynarodowych pozwoliła na ustalenie koncepcji współpracy z wykorzystaniem specjalistycznej aparatury badawczej będącej w dyspozycji każdego z zespołów i rozpoznanie możliwości w tym zakresie [2-7].

W 2004r temat współpracy między Uniwersytetem Technicznym w Hamburgu (prof. Karl Schulte) a Politechniką Szczecińską (prof. Zbigniew Rosłaniec): “Modern nanocomposites based on thermoplastic polyester and carbon nanotubes” został ujęty w programie wykonawczym do protokołu o współpracy Polsko-Niemieckiej (poz. 36), zawartym między Ministerstwem Nauki i Informatyzacji a Niemiecką Akademią Centralną Wymiany (DAAD).

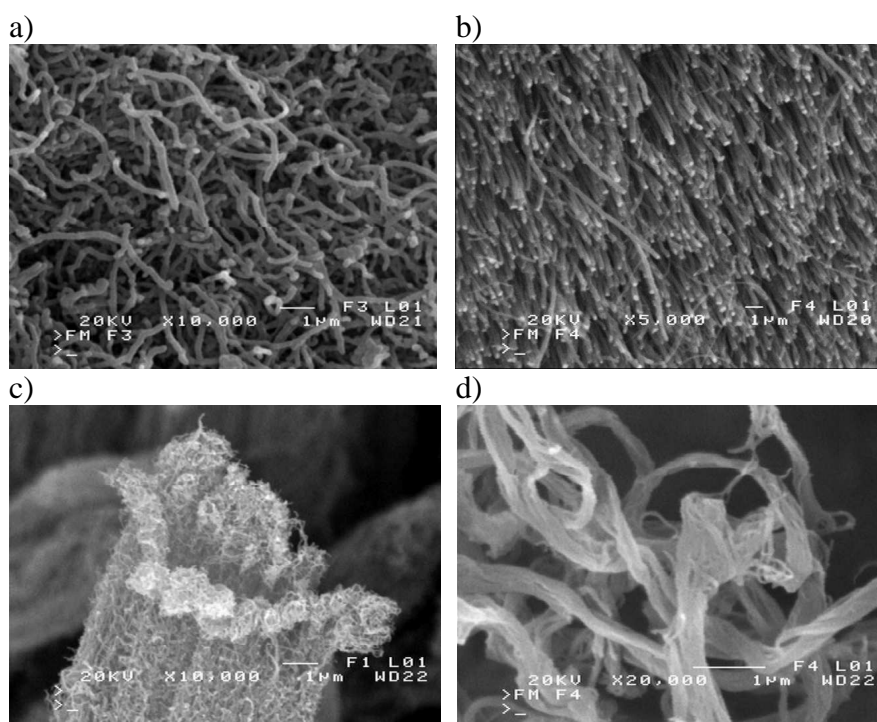
Podstawą kontaktów trójstronnych jest umowa trójstronna o współpracy naukowej między Politechniką Szczecińską (SUT)(prof. Mieczysław Wysiecki – Rektor), Instytutem Struktury Materii CSIC w Madrycie (IEM)(prof. Francisco J. Balta-Calleja – dyrektor) i Uniwersytetem Technicznym Hamburg-Harburg

(TUHH)(prof. Karl Schulte – Dziekan Wydz. Mechanicznego, dyrektor Instytutu) zawarta w 2001r w Szczecinie, finansowana w ograniczonym zakresie z funduszy na działalność statutową.

### **Nanokompozyty polimerowe z udziałem nanorurek węglowych**

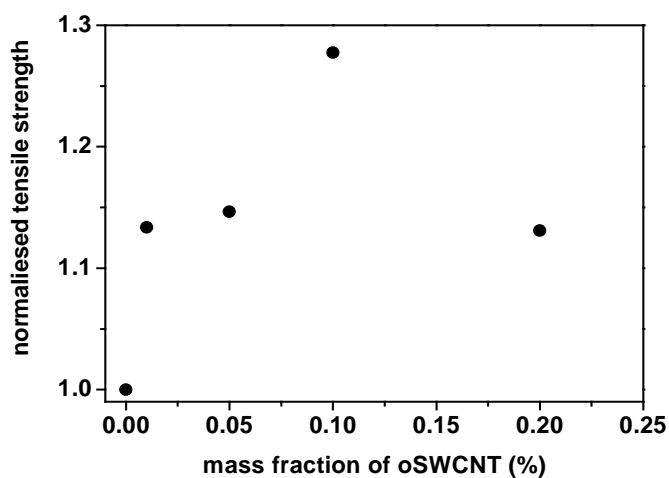
Nanorurki węglowe (CNTs) odkryte przez S. Iijima w 1991 r [8-9] jako nowa odmiana alotropowa węgla, mają ekstremalnie wysokie właściwości wytrzymałościowe: wytrzymałość na rozciąganie -do 500 GPa a moduł sprężystości osiąga 7-8 TPa. Przy małej średnicy (1-80 nm) i dużym współczynniku kształtu (L/D nawet powyżej 10 000) są potencjalnie atrakcyjnym materiałem wzmacniającym do polimerów, materiałów ceramicznych i metali [10-14]. Grupa prof. Wagnera z Instytutu Weizmanna specjalizuje się w badaniu właściwości mechanicznych nanorurek węglowych [14-16]. CNTs budzą szczególne zainteresowanie naukowców i grup innowacyjnych. Ilość publikacji na temat metod wytwarzania i zastosowania CNTs sięga dziesiątek tysięcy rocznie. Do tej grupy wchodzi również obszerna monografia wydane w Polsce [16-17].

Uzyskanie nanokompozytów polimerowych opiera się na trzech głównych przesłankach. Nanorurki węglowe (ogólnie nanocząstki) muszą być zdezaglomerowane, równomiernie zdyspergowane w matrycy polimerowej oraz oddziaływania interfazowe muszą zapewnić odpowiednią siłę przenoszenia naprężeń pomiędzy osnową (matrycą) i wzmocnieniem [14,19]. Badania prowadzone dotychczas w Politechnice Szczecińskiej przy udziale współpracujących zespołów (TUHH Hamburg, IEM Madryt, Unitv. Cambridge, IL Drezno) z wykorzystaniem metody dyspergowania nanorurek w surowcach i syntezie nanokompozytów *in situ* [1-7] pozwoliły na uzyskanie znacznego postępu w zakresie dwóch pierwszych warunków. Widoczny jest jednak bardzo istotny i szybki postęp w metodach produkcji nanorurek i ich końcowej postaci. Stosunkowo dobre efekty uzyskiwano dla postaci splątanych lub równolegle usytuowanych wiązek MWCNTs (2003)(foto a i b, Rys.1). Obecnie oferowane są nanorurki w postaci włókien i „sprasowanych” wstążek (2005)(foto c i d, Rys.1), dla których trzeba określić nowe efektywne metody wprowadzania do matrycy polimerowej (rozwłóknianie, przesycanie?).



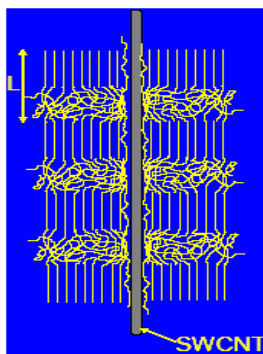
Rys.1. Postacie nanorurek węglowych wytwarzanych metodami klasycznymi (MWCNTs: a-Chiny, b-Cambridge) i najnowszymi (DWCNTs i WCNTs: c-Nano-Cyl, d-Texas Nanotechnol.). SEM. Fotografie własne Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej.

Mechaniczne właściwości nanorurek jako napełniacza wzmacniającego nie są dotychczas efektywnie wykorzystane (Rys.2).



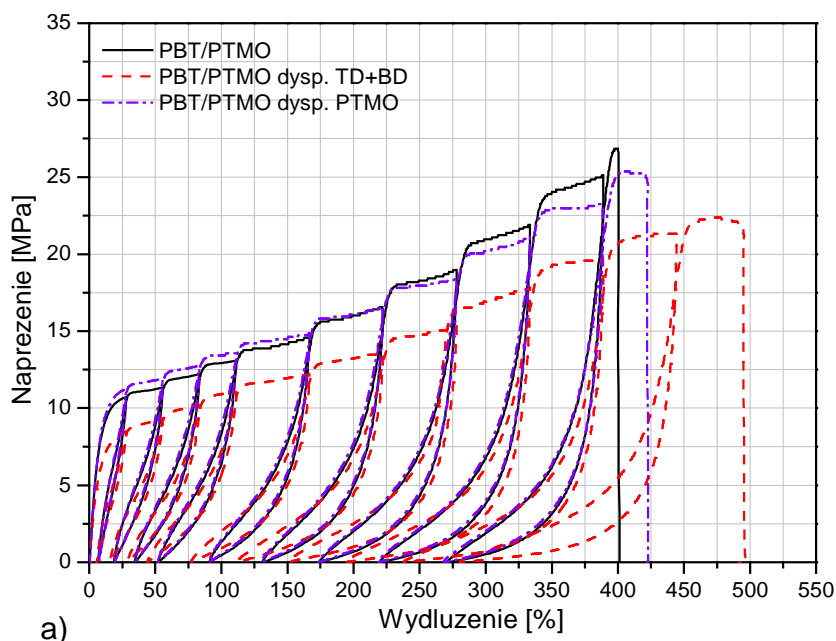
Rys.2 Względna wytrzymałość na rozciąganie nanokompozytów PBT/oSWCNT [3]

Spodziewać się należy efektu interfazy polimerowej o innych, korzystniejszych właściwościach niż osnowa [14]. Prowadzi się intensywne badania nad funkcjonalizacją nanorurek w celu chemicznego ich powiązania z polimerem podczas syntezy [3, 20-21]. Bardzo interesujących efektów można spodziewać się po zwiększaniu polarności nanorurek przez ich fluorowanie (Białoruska Akademia Nauk, Mińsk, *EU INTAS* Projekt Nr 04-806932, 2005; koordynacja międzynarodowa; Z. Rośliniec, Politechnika Szczecińska) lub też wprowadzanie do wnętrza nanorurek atomów metalu (Projekt MEiN 1T09B 009 80-2005, Borowiak-Paleń E., Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Politechnika Szczecińska). Poprzez warunki przetwórstwa polimerów z udziałem nanorurek węglowych można wpływać na ich strukturę nadcząsteczkową (Rys.3) [5,7] i wynikające z niej właściwości mechaniczne.



Rys.3. Model struktury w polimerze semikrystalicznym indukowany orientacją w obecności nanorurek węglowych [5]

Specyficznego wpływu CNTs na właściwości mechaniczne można spodziewać się jeżeli osnową będą kopolimery blokowe o strukturze nanoheterofazowej. Polimery takie traktujemy jako materiały modelowe w badaniach mechanizmu wzmocnienia przez CNTs (Rys.4)[22-23].



Rys. 4. Analiza odkształceń cyklicznych eterowych- estrowo kopolimerów multiblokowych z udziałem MWCNT wprowadzonych w trakcie syntezy. Wpływ sposobu dyspersji, a) krzywe naprężenie – odkształcenie, [22].

Badania elektryczne, prowadzone w IEM w Madrycie służą ocenie ruchliwości molekularnej kompozytu i progu perkolacji w materiale. Wobec nieefektywnych prób wykorzystania spektralnych metod analizy obrazu do oceny stopnia dyspersji CNT w polimerze przez analogię do badania dyspersji cząsteczek sadzy w kauczuku, istnieje możliwość zastosowania do tego celu przewodnictwa elektrycznego. Właściwości reologiczne polimerów ze zwiększającym się udziałem nanorurek zmieniają się tak drastycznie, że wymaga to ustalania nowych warunków ich syntezy i przetwarzania. W tym zakresie współpracujemy z TUHH w Hamburgu. Ważny jest tutaj wpływ funkcjonalizacji nanorurek.

### Podsumowanie

Badania realizowane przy wielostronnej współpracy międzynarodowej dają znacznie szersze możliwości uzyskania znaczących rezultatów poznawczych i aplikacyjnych. W tym ostatnim przypadku istnieje perspektywa wprowadzenia wyników badań do produkcji poliestrów. Politechnika Szczecińska podpisała porozumienie z Zakładami Boryszew-ELANA w Toruniu o zainteresowaniu wprowadzeniem nanotechnologii i nanokompozytów stanowiących przedmiot wspólnych badań, do produkcji przemysłowej.

## Literatura:

1. Rosłaniec Z., Broza G., Schulte K., *Composite Interfaces*, 2003, 10, No. 1, 95 – 102, Nanocomposites based on multiblock polyester elastomers (PEE) and carbon nanotubes
2. Nogales A., Broza G., Rosłaniec Z., Schulte K., Sics I., Hsiao B.S., Sanz A., Garcia-Gutierrez M.C., Rueda D.R., Domingo C., Ezquerro T.A., *Macromolecules* 2004, 37, 7669-7672, Low percolation threshold in nanocomposites based on oxidized single wall carbon nanotubes and poly(butylene terephthalate)
3. Broza G., Kwiatkowska M., Rosłaniec Z., Schulte K.; *Polymer* 2005, 46, 5860-5867, Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes
4. Gojny F.H., Nastalczyk J., Rosłaniec Z., Schulte K.; *Chemical Physics Letters* 2003, **370**, 820-824, Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy composites
5. García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García-Ramos J.V., Broza G., Rosłaniec Z., Schulte K., Davies R.J., Ezquerro T.A., *Polymer* 2006, **47**, 341, X-ray Micro-diffraction and Micro-Raman study an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposite
6. Kwiatkowska M., Broza G., Schulte K., Rosłaniec Z., *Rev. Adv. Mat. Sci.* 2006 (w druku), The in-situ synthesis of poly(butylene terephthalate) / carbon nanotubes composites
7. Ania F, Broza G, Mina M.F., Schulte K., Rosłaniec Z., Baltá-Calleja F.J., *Composite Interfaces*, 2006, **13**, No. 1, 33-45; Micromechanical properties of poly(butylene terephthalate) nanocomposites with single- and multi-walled carbon nanotubes.
8. Iijima S., *Nature* 1991, **354**, 56; Helical nanotubes of grafitic carbon.
9. Iijima S., Ichihashi T., *Nature*, 1993, **363**, 603; Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter.
10. Mamalis A.G., Vogtlander L.O.G., Markopoulos A.; *Precision Engineering* 2004, **28**, 16 – 30, Nanotechnology and nanostructured materials; trends in carbon nanotubes.
11. Gletter H.; *Acta Mater.* 2000, 48, 1-29, Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure.
12. Ning J., Zhang J., Pan Y., Guo J.; *Mater. Sci. Eng.* 2003, A357, 392 – 396, Fabrication and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> matrix composites reinforced by carbon nanotube.
13. Xie S.; *Composites Sci. Technol.* 2000, 60, 301-306, Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating
14. Królikowski W., Rosłaniec Z., *Kompozyty (Comp.)*, 2004, 4, 9; Nanokompozyty polimerowe.
15. Lourie O., Wagner H.D., *Compos. Sci. Technol.* 1999, 59, 975-977, Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites
16. Barber A.H., Kaplan Ashin I., Cohen S.R. Tenne R., Wagner H.D., *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 2380-2384, Stochastic stretch of nanotubes; An appraisal of available data..
17. Przygodzki W., Włochowicz A.; „Fulery i nanorurki”; WNT, W-wa 2001
18. Huczko A., „Nanorurki węglowe, czarne diamenty XXI wieku” wyd. BEL Studio, Warszawa 2004;

19. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D.; *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, 2283-2289, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotube spulled from a polymer matrix.
20. Kong H., Gao Ch., Yan D.; *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 412-413; Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by *in situ* atom transfer radical polymerization.
21. Dyke Ch.A., Tour J.M.; *J. Phys.-Chem.* 2004, 108, 11151-11159; Covalent functionalization single-walled carbon nanotubes for materials applications.
22. Kwiatkowska M., Giniewicz I., Broza G., Roslaniec Z.; Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna ELASTOMERY' 2005 „Nowoczesne materiały i technologie”, 20- 21 października 2005, Warszawa, Materiały konferencyjne, K-8 p. 61; Wpływ dodatku nanorurek węglowych na właściwości elastomerów estrowych
23. Nastalczyk J., Roslaniec Z.; Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna ELASTOMERY' 2005 „Nowoczesne materiały i technologie”, 20-21 października 2005, Warszawa, Materiały konferencyjne, K-11 p. 67-68 Właściwości mechaniczne i elastyczność kauczukowa estrowych elastomerów termoplastycznych