

ŁUKASZ PIETRZAK, JEREMIASZ K. JESZKA^{*)}

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-365 Łódź

Nanokompozyty polilaktyd/wielościenne nanorurki węglowe — otrzymywanie i właściwości elektryczne^{**)}

Streszczenie — Opracowaną metodą wytworzono nanokompozyty polilaktydu (PLA) z udziałem wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) uzyskując dobrą dyspersję nanorurek w matrycy. Na pierwszym etapie zdyspergowano nanorurki w roztworze polimeru za pomocą ultradźwięków, a następnie w wyniku szybkiego wytrącania polimeru z roztworu uniemożliwiono powtórna agregację MWCNTs. Zbadano zależność przewodnictwa elektrycznego, wytworzonych tą metodą kompozytów polilaktydu z różną zawartością nanorurek, od udziału fazy przewodzącej. Dla porównania w taki sam sposób otrzymano kompozyty PLA z sadzą jako napełniaczem przewodzącym. Nanokompozyty PLA/MWCNTs wykazywały bardzo niski próg perkolacji (0,25 % mas.) i przewodnictwo (przy zawartości 1 % mas. monomeru) równe $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Uzyskany próg perkolacji jest 10 razy niższy, a przewodnictwo 100 razy większe niż w przypadku kompozytów zawierających sadzę. Obserwowane różnice są spowodowane wysokim współczynnikiem kształtu nanorurek i ich wysokim przewodnictwem.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, nanorurki węglowe, polilaktyd, przewodnictwo elektryczne, próg perkolacji, dyspersja.

POLYLACTIDE/MULTIWALLED CARBON NANOTUBE COMPOSITES — SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES

Summary — A procedure for the synthesis of polymeric nanocomposites comprising of polylactide (PLA) and well-dispersed multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) (Figs. 3, 4) has been presented. The method involves the dispersion of the nanotubes in the PLA solution with the aid of ultrasounds and a rapid precipitation of the polymer composite in order to avoid reaggregation of the CNTs. The dependence of electrical conductivity on the content of the conducting phase for the polylactide composites containing various amounts of nanotubes obtained in this method was determined (Fig. 5). For comparison, composites with carbon black (Monarch 1100) were also prepared using the same procedure. The obtained PLA/MWCNT composites were characterized by low percolation threshold (0.25 wt. %) and a conductivity value of $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm (with 1 wt. % of nanotubes). The obtained percolation threshold is ten times lower, and conductivity 100 times higher than in the case of respective composites containing carbon black. These differences were attributed to the high aspect ratio of the MWCNTs and their high conductivity.

Key words: nanocomposites, carbon nanotubes, polylactide, electrical conductivity, percolation threshold, dispersion.

Nanorurki węglowe (CNTs) to materiał o wielkim potencjale, wykazujący znakomite właściwości elektryczne i mechaniczne oraz znaczną odporność chemiczną [1–3]. Cechy te czynią z CNTs bardzo atrakcyjny składnik kompozytów polimerowych, wpływający na poprawę jednocześnie: przewodnictwa elektrycznego i wytrzymałości mechanicznej, a także zmniejszający palność

[3–10]. Zawierające nanorurki węglowe kompozyty przewodzące mogą znaleźć zastosowanie jako materiały antystatyczne, ekranujące szkodliwe promieniowanie lub zakłócenia elektromagnetyczne.

Nanorurki są zbudowane z arkuszy grafenowych. Połączenie brzegów arkusza, w wyniku którego powstaje nanorurka, może następować na różne sposoby, a to, z jakim typem połączenia mamy w danym przypadku do czynienia (tzw. chiralność nanorurki) wywiera bardzo istotny wpływ na jej właściwości, zwłaszcza elektryczne. Niektóre rodzaje nanorurek wykazują właściwości metaliczne, większość zaś — półprzewodnikowe.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: jkjeszka@cbmm.lodz.pl

^{**)} Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach Sekcji Polimerowej na 52. Zjeździe PTChem i SITPChem, który odbył się w Łodzi w dniach 12–16 września 2009 r.

Znane są dwa rodzaje nanorurek: jednościenne (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) i wielościenne (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Te ostatnie składają się z wielu cylindrów grafenowych umieszczonych współosiowo jeden w drugim.

Opracowano kilka różnych metod otrzymywania nanorurek. Ich wspólną cechą jest wytwarzanie węgla w fazie gazowej (w łuku elektrycznym, w wyniku odparowania promieniem lasera lub na drodze rozkładu związków węgla) a następnie jego kondensacja w wysokiej temperaturze przy użyciu odpowiednio dobranych katalizatorów. Nanorurki uzyskane różnymi metodami charakteryzują się odmiennym stopniem doskonałości struktury (zdefektowaniem), różnymi średnimi wymiarami, a także rozrzutem wymiarów. Dwa ostatnie parametry mogą być do pewnego stopnia regulowane doborem katalizatorów i warunków prowadzenia procesu. Otrzymywany po syntezie materiał jest zawsze zanieczyszczony katalizatorami (do ok. 10 %), a także, w różnym stopniu, innymi produktami kondensacji węgla (sadzą, fullerenami). Niestety, jak dotąd nie udało się opracować metody, która pozwoliłaby na uzyskiwanie zamiast mieszaniny nanorurek o różnej średnicy i chiralności, materiału o w miarę jednorodnych właściwościach w skali nano.

Z punktu widzenia wytwarzania kompozytów, zaletami nanorurek są także znaczny współczynnik kształtu (*aspect ratio*) oraz duża powierzchnia właściwa. Cechy te jednak powodują, że zwykle nanorurki otrzymane w wyniku syntezy są silnie zaglomerowane i splątane, więc ich jednorodna dyspersja w matrycy staje się istotnym problemem. Oddziaływania Van der Waals'a pomiędzy atomami węgla na powierzchni nanorurek, a jednocześnie duża powierzchnia przyczyniają się do powstania wiązek nanorurek, trudnych do rozdzielania, co więcej nawet zdyspergowane nanorurki szybko agregują się ponownie.

W procesie otrzymywania kompozytów przewodzących jest istotne aby opracowana metoda pozwalała na stosowanie możliwie małej zawartości fazy przewodzącej, ponieważ zazwyczaj jej duży udział nie tylko pogarsza właściwości mechaniczne i przetwórcze, ale również podnosi cenę produktu. Oczywiście źle zdyspergowana faza przewodząca nie jest efektywnie wykorzystywana, gdyż tworzy duże oddzielne skupiska. W obszarach pomiędzy nimi bardzo zmniejsza się zawartość fazy przewodzącej, a co za tym idzie odległości między ziarnami i możliwość tworzenia ścieżek przewodzących. Dlatego też idealna dyspersja, ograniczająca prawie do zera liczbę kontaktów między cząstkami przewodnika jest również niekorzystna. W celu wytworzenia kompozytu przewodzącego należy zatem zapewnić możliwie dobrą, jednorodną dyspersję fazy przewodzącej, ale tak, by ilość kontaktów pomiędzy ziarnami przewodnika była możliwie duża. Wykazano, że łatwiej stworzyć takie warunki gdy cząstki przewodnika są silnie wydłużone, tzn. mają duży współczynnik kształtu.

Stosowano wiele metod wytwarzania nanokompozytów, wykorzystując przy tym różne rodzaje matryc polimerowych, nanorurki uzyskiwane różnymi technikami oraz różne sposoby ich dyspergowania. Stąd też otrzymane wyniki wykazują ogromne rozbieżności pod względem progów perkolacji, przewodnictwa i innych właściwości [3, 8, 10].

Próby wytwarzania kompozytów z nanorurkami podejmowano również w przypadku polilaktydu [11–13]. Autorzy nie mierzyli jednak objętościowego przewodnictwa elektrycznego a stwierdzili jedynie wzrost przewodnictwa powierzchniowego. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku kompozytów PLA z nanorurkami wielościnnymi, wytwarzanych zoptymalizowaną dwustopniową metodą mieszania w stopie (próg perkolacji ok. 0,5 % mas.) [14].

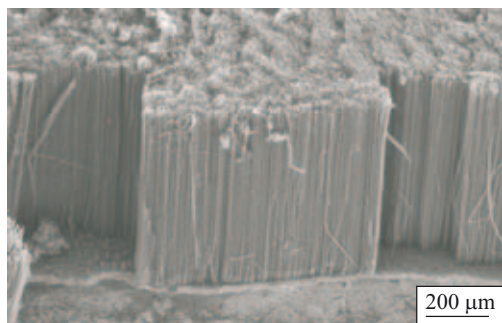
Analiza dostępnych wyników badań prowadzi do wniosku, że najważniejszym czynnikiem umożliwiającym otrzymanie kompozytu przewodzącego jest odpowiednia dyspersja nanorurek w polimerowej matrycy, co z kolei zależy od materiału wyjściowego, sposobu wstępnej dyspersji, a także metody wytwarzania kompozytu. Konieczne zatem jest opracowanie metody pozwalającej na uzyskanie kompozytów o wysokim stopniu homogenizacji, gwarantującej dobrą wstępną dyspersję nanorurek i minimalizującą ich powtórny agregację. Technika dyspergowania nanorurek za pomocą ultradźwięków i mieszania ich z polimerem w roztworze, choć najbardziej skuteczna, wiąże się z koniecznością usunięcia rozpuszczalnika, a także zazwyczaj dość szybko następującą powtórny agregacją. Lepszą dyspersję często można uzyskać stosując detergenty jonowe lub funkcjonalizując powierzchnię nanorurek, to jednak nie prowadzi na ogół do polepszenia właściwości elektrycznych kompozytów.

W niniejszym artykule przedstawiono metodę wytwarzania przewodzących nanokompozytów stosując jako matrycę polilaktyd, biodegradowalny poliester, który może być uzyskiwany z surowców odnawialnych. Dzięki zastosowaniu stosunkowo słabo splątanych nanorurek wielościnnych i ich dobremu rozproszeniu w matrycy osiągnięto bardzo niski próg perkolacji. Przygotowany w ten sposób materiał o dużej zawartości nanorurek, może być wykorzystany jako tzw. masterbatch do otrzymywania na większą skalę nanokompozytów o mniejszej zawartości nanorurek. Właściwości elektryczne wytworzonych kompozytów porównano z właściwościami, otrzymanych taką samą metodą, kompozytów, w których fazę przewodzącą stanowił standarty napełniacz przewodzący – sadza.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– L-Polilaktyd 4042D firmy Cargill-Dow, ciężar cząsteczkowy ok. 126 000 ($M_w/M_n = 1,48$), zawartości izomeru D – 4,1 % (informacja producenta).



Rys. 1. Zdjęcie SEM przełomu „dywanu” nanorurek otrzymanego na drodze syntezy metodą CVD

Fig. 1. SEM image of nanotube “carpet” obtained in CVD synthesis

– Nanorurki węglowe wielościennie wytworzono metodą *chemical vapour deposition* (CVD), w wyniku katalitycznego rozkładu aerozolu roztworu ferrocenu w toluenie, w temp. 800 °C, w laboratorium dr M. Mayne-L’Hermite w Saclay (Francja). Nanorurki miały postać



Rys. 2. Obrazy mikroskopowe zawiesiny nanorurek węglowych w roztworze po 1,5 min (a) i po 30 min (b) od zakończenia dyspergowania przy użyciu ultradźwięków
Fig. 2. Optical microscope pictures of dispersion of CNTs in ethylene chloride solution after: a) 1.5 min, b) 30 min after sonification

„dywanu” (ang. *carpet*, rys. 1), były stosunkowo mało splecione, lecz dość silnie zagregowane. Konieczna była ich wstępna dyspersja w rozpuszczalniku, w łaźni ultradźwiękowej w ciągu ok. 90 min. Grubość otrzymanych nanorurek mieści się w zakresie 10–120 nm (większość 35–60 nm).

– Sadza Monarch 1100 firmy Cabot (Boston USA) o wymiarach cząstek 15–20 nm, używana do wytwarzania kompozytów przewodzących ze względu na to, że tworzy duże, silnie rozgałęzione agregaty.

Rozpuszczalniki: chlorek etylenu i chloroform firmy POCh, Gliwice.

Wytwarzanie nanokompozytów

Wstępną dyspersję nanorurek prowadzono w chlorku etylenu lub chloroformie, rozpuszczalnikach dość dobrych do dyspersji nanorurek [15] a jednocześnie rozpuszczalnikach polilaktydu. Proces dyspersji przy użyciu ultradźwięków realizowano w różnym czasie, oceniając jej efektywność na podstawie obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego próbek

otrzymanych w wyniku wylania kropli dyspersji na płytkę krzemową i odparowanie rozpuszczalnika. Ustalono, że optymalny czas działania ultradźwięków na tym etapie to ok. 30 min. Przed upływem tego czasu w próbce obserwuje się sporo nierozdzielonych pęków nanorurek, natomiast zbyt długie działanie ultradźwięków powoduje pękanie nanorurek i zmniejszenie ich średniej długości, a w konsekwencji wartości współczynnika kształtu.

Do zawiesiny wstępnie zdyspergowanych nanorurek dodawano następnie odpowiednią ilość polilaktydu, również rozpuszczonego uprzednio w chlorku etylenu lub chloroformie i całość dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej przez 10 min. Czas ten był tak dobrany, by ograniczyć degradację polimeru pod wpływem ultradźwięków [16, 17]. Po wylaniu tak uzyskanej zawiesiny na płytkę szklaną, już po paru minutach, obserwuje się jednak agregację nanorurek (rys. 2), a błona otrzymana po odparowaniu rozpuszczalnika jest niejednorodna. Jej oporność, nawet wówczas, gdy zawartość nanorurek przekracza 1 % mas. jest podobna do oporności czystego polimeru.

Aby uniemożliwić ponowną agregację nanorurek mieszaninę polilaktyd/nanorurki wytrącano wlewając ją, natychmiast po wyjęciu z łaźni ultradźwiękowej, do pięciokrotnie większej objętości metanolu (nierozpuszczalnika dla polilaktydu). Po odsączeniu i wysuszeniu osadu (w temp. 333 K w ciągu 6 h) wytwarzano próbki do badań metodą prasowania w temp. 453 K. Taką samą procedurę zastosowano do wytworzenia kompozytów przewodzących napełnionych sadzą.

Metody badań

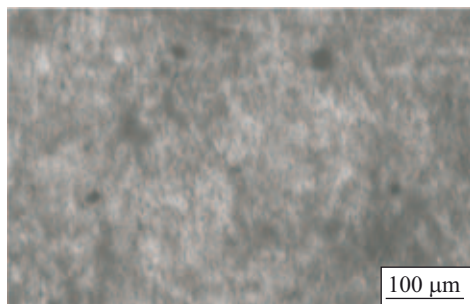
– Obrazy mikroskopowe uzyskano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JEOL JSM-5500, z napięciem przyspieszającym 10 kV.

– Przewodnictwo elektryczne stałoprądowe próbek o przewodnictwie większym niż 10^{-6} S/m mierzono metodą czteroelektrodową (elektrody z pasty srebrnej), a próbek słabiej przewodzących metodą dwuelektrodową w układzie typu sandwich (elektrody złote naparowane pod próżnią), przy użyciu miernika-źródła prądu Keithley 236 SMU.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

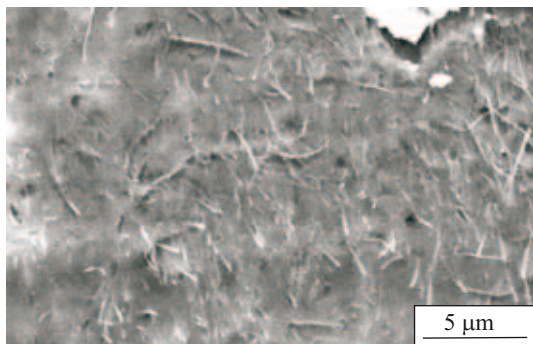
Dyspersja fazy przewodzącej

Wytworzone w optymalnych warunkach nanokompozyty PLA/CNTs mają jednolite, szaro-czarne zabarwienie. Pod mikroskopem optycznym, w dostatecznie cienkich próbkach, są widoczne niewielkie niejednorodności zabarwienia (rys. 3).



Rys. 3. Dyspersja nanorurek (0,5 % mas.) w matrycy PLA, próbka w postaci błony obserwowana za pomocą mikroskopu optycznego

Fig. 3. Dispersion of nanotubes (0.5 wt. %) in the polylactide matrix, thin film of the sample observed under an optical microscope



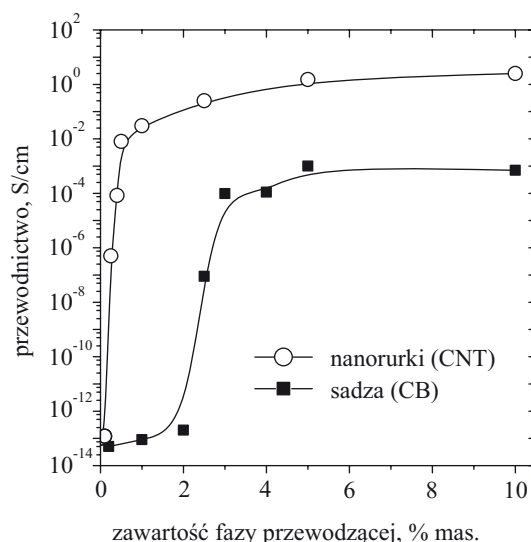
Rys. 4. Obraz SEM przekroju próbki nanokompozytu PLA + 2,5 % mas. MWCNTs

Fig. 4. SEM image of cross-section of the PLA/MWCNT (2.5 wt. %) nanocomposite

Dobłą dyspersję w nanoskali potwierdzają obrazy SEM powierzchni przekroju sprasowanej próbki nanokompozytu (rys. 4) z widocznymi licznymi, dość równomiernie rozmieszczonymi w PLA nanorurkami.

Właściwości elektryczne

Przewodnictwo elektryczne wytworzonych nanokompozytów w funkcji zawartości fazy przewodzącej (w układzie półlogarytmicznym) ilustruje rys. 5. Widać, że w obu przypadkach zależność taka ma charakter perkolacyjny. Poniżej pewnego stężenia, zwanego progiem



Rys. 5. Zależność przewodnictwa właściwego nanokompozytów od zawartości fazy przewodzącej

Fig. 5. Dependence of conductivity of studied and reference nanocomposites on the amount of conducting phase

perkolacji, przewodnictwo nanokompozytu nie różni się w istotnym stopniu od przewodnictwa czystego polimeru, ponieważ faza przewodząca nie tworzy jeszcze ciągłych ścieżek pomiędzy elektrodami.

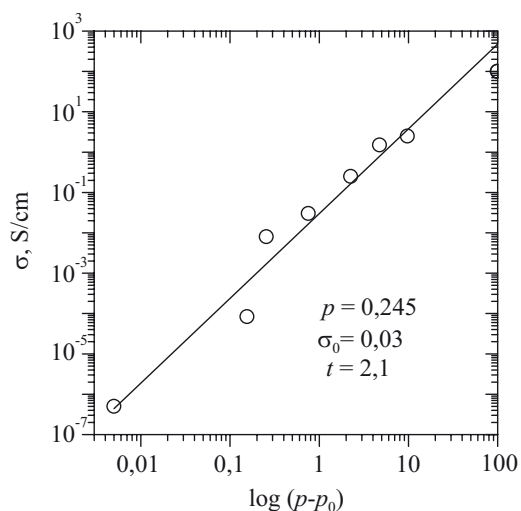
Powyżej progu perkolacji obserwuje się gwałtowny wzrost przewodnictwa ze wzrostem stężenia, określony zależnością:

$$\sigma = \sigma_0(p - p_0)^t \quad (1)$$

gdzie: σ_0 – przewodnictwo fazy przewodzącej, p – stężenie fazy przewodzącej, p_0 – próg perkolacji, t – tzw. wykładnik krytyczny.

W przedziale stężeń dużo większych niż próg perkolacji obserwuje się powolny, praktycznie biorąc liniowy wzrost przewodnictwa. Z wykresu w układzie logarytmicznym $\log \sigma = f[\log(p - p_0)]$ (gdzie p_0 musi być dobrane tak by wykres był w przybliżeniu liniowy) można wyznaczyć próg perkolacji i wykładnik krytyczny (rys. 6).

Próg perkolacji sadzy wynosi 2,48 % mas. a więc jest ponad 10 razy większy niż p_0 kompozytów z nanorurkami. Główną przyczyną tak wyraźnej różnicy jest duży czynnik kształtu nanorurek (ponad 1000). Nanokompozyty PLA z nanorurkami wykazują również ok. 1000-krotnie mniejsze przewodnictwo w przypadku zawartości CNTs znacznie przewyższających próg perkolacji, co wiąże się z dużo mniejszym przewodnictwem samej sadzy w porównaniu z przewodnictwem nanorurek. Otrzymana wartość wykładnika krytycznego $t = 2,1$ jest nieco większa niż wartość teoretyczna odnosząca się do układu trójwymiarowego (ok. 1,6) [18–20]. Jest to zjawisko dość często obserwowane w przypadku kompozytów z nanorurkami [8] i wynika najprawdopodobniej ze struktury sieci przewodzącej, złożonej z nanorurek i ich aglomeratów, odbiegającej w sposób istotny od zakładanego teoretycznego rozkładu statystycznego. Wartości



Rys. 6. Przewodnictwo nanokompozytów PLA/MWCNTs w funkcji zawartości nanorurek, różnicy stężenia i progu perkolacji

Fig. 6. Dependence of conductivity of PLA/MWCNT composites on the amount of nanotubes, differences in concentration and percolation threshold

przewodnictwa nanokompozytu z zawartością nanorurek przewyższającą próg perkolacji są kilka razy większe niż nanokompozytu uzyskanego w wyniku mieszania w stopie [14], a sam próg perkolacji jest niższy. Zaobserwowane zależności wskazują na podobną, otrzymaną dwiema metodami, dyspersję nanorurek, ale mniejsze średnie oporności próbek wytwarzanych referowaną tu metodą.

PODSUMOWANIE

W wyniku opracowanej metody, polegającej na wstępnej dyspersji nanorurek w roztworze za pomocą ultradźwięków, a następnie szybkim wytrącaniu polimeru i nanorurek z roztworu nierozpuszczalnikiem, otrzymano kompozyty PLA/MWCNTs o niskim progu perkolacji, homogeniczne zarówno w makro, jak i w mikroskali. Próg perkolacji osiągnięto już w przypadku bardzo niewielkiej zawartości nanorurek wynoszącej 0,25 % mas. Przewodnictwo elektryczne nano-

kompozytów z zawartością nanorurek większą niż 1 % mas. jest wysokie i przekracza $2 \cdot 10^{-1}$ S/cm.

LITERATURA

- Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.: „Physical properties of carbon nanotubes”, Imperial College Press, London 1998.
- Przygocki W., Włochowicz A.: „Fullereny i nanorurki”, WNT, Warszawa 2001.
- Thostenson E. T., Ren Z., Chou T.-W.: *Compos. Sci. Technol.* 2001, **61**, 1899.
- Potschke P., Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 2002, **43**, 3247.
- Zhang Q. H., Lippits D. R., Rastogi S.: *Macromolecules* 2006, **39**, 658.
- Zhang Q. H., Rastogi S., Chen D. J., Lippits D., Lemstra P. J.: *Carbon* 2006, **44**, 778.
- Mierczynska A., Friedrich J., Maneck H. E., Boiteux G., Jeszka J. K.: *Cent. Eur. J. Chem.* 2004, **2**, 363.
- Bauhofer W., Kovacs J. Z.: *Compos. Sci. Technol.* 2009, **69**, 1486.
- Mierczynska A., Mayne-L’Hermite M., Boiteux G., Jeszka J. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 158.
- Moniruzzaman M., Winey K. I.: *Macromolecules* 2006, **39**, 5194.
- Wu D., Zhang Y., Zhang M., Yu W.: *Biomacromolecules* 2009, **10**, 417.
- Chiu W. M., Chang Y. A., Kuo H. Y., Lin M. H., Wen H. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 3024.
- Kuan C. F., Kuan H. C., Ma C. C. M., Chen C. H.: *J. Phys. Chem. Solid* 2008, **69**, 1395.
- Villmow T., Potschke P., Pegel S., Haussler L., Kretzschmar B.: *Polymer* 2008, **49**, 3500.
- Ham H. T., Choi Y. S., Chung I. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **286**, 216.
- Daraboina N., Madras G.: *Ultrason. Sonochem.* 2009, **16**, 273.
- Akyuz A., Catalgil-Giz H., Giz A. T.: *Macromol. Chem. Phys.* 2008, **209**, 801.
- Kirkpatrick S.: *Rev. Mod. Phys.* 1973, **45**, 574.
- Zallen R.: „Fizyka ciał amorficznych”, PWN, Warszawa 1994.
- Przygocki W., Włochowicz A.: „Fizyka Polimerów”, PWN, Warszawa 2001.