

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI^{1),*}, GRAŻYNA JANOWSKA²⁾

Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych

Cz. II. NANOKOMPOZYTY ELASTOMEROWE Z ATTAPULGITEM, NANOKRZEMIONKĄ, NANOWŁÓKNAMI, NANORURKAMI WĘGLOWYMI

Streszczenie — Praca stanowi kontynuację przeglądu literaturowego dotyczącego stabilności termicznej, palności oraz właściwości mechanicznych nanokompozytów elastomerowych z udziałem: glinki montmorylonitowej, nanorurek haloizytu, attapulgitu, nanokrzemionki, a także nanorurek oraz nanowłókien węglowych. Mechanizm degradacji i rozkładu termicznego nanokompozytów elastomerowych rozpatrywano z punktu widzenia: rodzaju nanododatku oraz jego ilości, struktury powstającej podczas spalania warstwy węglowej, barierowości nanocząstek, a także oddziaływań pomiędzy określonym nanododatkiem a reaktywnymi grupami w elastomerze.

Słowa kluczowe: elastomery, właściwości termiczne, właściwości mechaniczne, palność, zagrożenie pożarowe, attapulgit, nanokrzemionka, nanowłókna węglowe, nanorurki węglowe.

FLAMMABILITY AND OTHER PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS AND NANOMATERIALS. PART II. NANOCOMPOSITES OF ELASTOMERS WITH ATTAPULGITE, NANOSILICA, NANOFIBRES AND CARBON NANOTUBES

Summary — The paper is a continuation of literature review on thermal stability, flammability and mechanical properties of elastomeric nanocomposites containing montmorillonite clay, halloysite nanotubes, attapulgit as well as carbon nanotubes and nanofibres. The mechanism of degradation and thermal decomposition of elastomeric nanocomposites was examined from the point of view of: the type and amount of nanoadditive, structure formed during the combustion of carbon layer, barrier properties of the nanoparticles as well as the interactions between a specific additive and reactive groups in the elastomer.

Keywords: elastomers, thermal properties, mechanical properties, flammability, fire hazard, attapulgit, nanosilica, carbon nanofibres, carbon nanotubes.

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie materiałami polimerowymi o specjalnych właściwościach, odpornych na działanie bardzo niskiej lub wysokiej temperatury, trudno zapalnych, wykazujących znaczną wytrzymałość mechaniczną. Szczególnego znaczenia nabiera problem ograniczenia palności wyrobów polimerowych, związany przede wszystkim z ochroną zdrowia i życia, ale wynikający również ze względów ekonomicznych. Dużą uwagę skupiają zatem procesy, jakim ulegają polimery w podwyższonej temperaturze

oraz zjawiska towarzyszące ich spalaniu, tj. wydzielanie ciepła, substancji toksycznych, emisja dymu, rozprzestrzenianie się płomienia i żarzenia.

Wraz z rozwojem nanotechnologii coraz większym zainteresowaniem cieszą się napełniacze, takie jak: nanokrzemionka, nanowłókna glinokrzemianowe (attapulgit) oraz nanowłókna lub nanorurki węglowe, coraz częściej stosowane zarówno w kompozycjach elastomerowych, jak i tworzywach termoplastycznych.

Wprowadzenie do matrycy polimeru nanododatku skutkuje powstaniem zdecydowanie silniejszych wzajemnych oddziaływań napełniacz–napełniacz niż to ma miejsce w konwencjonalnych kompozytach. Powyżej poziomu krytycznego napełnienia, rozszerzające się wzajemne oddziaływania napełniacz–napełniacz prowadzą do powstania wewnętrznej trójwymiarowej sieci przestrzennej napełniacza, odpowiedzialnej za wzrost lepkości ciekłych destruktorów tworzących się na ogół podczas rozkładu termicznego polimerów. Pod względem

¹⁾ Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: przemyslaw.rybinski@ujk.edu.pl

właściwości reologicznych ciekłe produkty rozkładu termicznego nanokompozytów, w większości przypadków są podobne do żelu, co powoduje, iż szybkość ich dyfuzji do strefy płomienia jest radykalnie mniejsza niż destrukcji polimerów nienapełnionych. Ponadto, w wyniku procesów ich zestalania, na powierzchni polimeru tworzy się warstwa ochronna.

Prezentowana praca stanowi kontynuację pierwszej części, obejmującej wpływ modyfikowanych krzemianów warstwowych oraz rurkowych na właściwości nanokompozytów elastomerowych i jest poświęcona ocenie wpływu: attapulgitu, nanokrzymionki, nanowłókna oraz nanorurek węglowych na palność i inne właściwości nanokompozytów elastomerowych.

NANOKOMPOZYTY ELASTOMER/ATTAPULGIT

Attapulgit

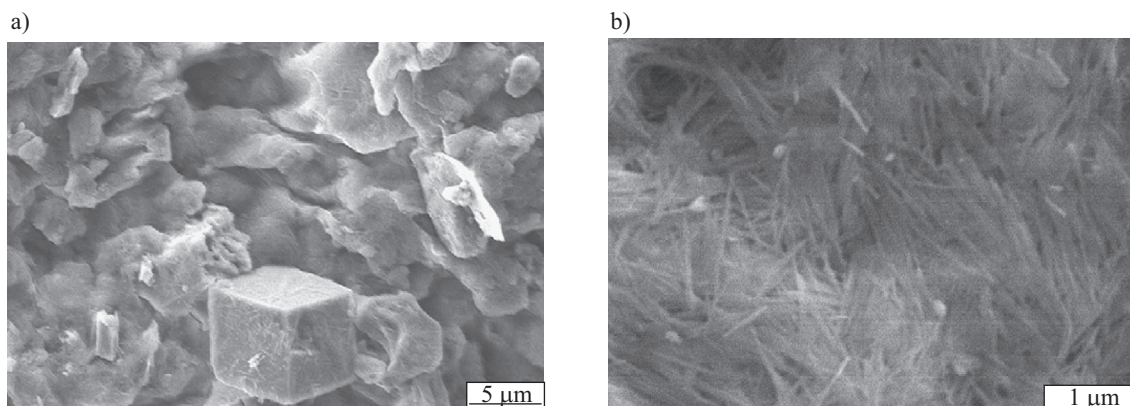
Attapulgit (AT), jest to glinokrzemian włóknisty (ang. *fibrillar silicate*, FS), o wzorze chemicznym $Mg_5[Al]Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, charakteryzujący się dużą pojemnością sorpcyjną na poziomie 15–30 mval/100 g oraz, podobnie jak zeolity, wykazujący cechy sita molekularnego [1, 2]. Attapulgit jest szeroko stosowany jako absorbent, nośnik katalityczny, środek dezynfekcyjny, adhezyjny, dodatek do żywności, leków oraz, ostatnio, jako nanonapełniacz polimerów [3]. Struktura attapulgitu jest trójpoziomowa. Najmniejszą jednostką strukturalną stanowią pojedyncze kryształy włókniste o długości 500–2000 nm i średnicy 10–30 nm. Każdy pojedynczy kryształ jest zbudowany z wielu jednostek warstwowych, którymi są czworosciany składające się z połączonych dwóch atomów krzemu i dwóch atomów tlenu [4–6]. Pomiędzy sąsiadującymi warstwami znajduje się pięć atomów glinu połączonych tetraedrycznie z pięcioma atomami tlenu. Poszczególne jednostki strukturalne są połączone atomami tlenu tworząc strukturę krystaliczną w postaci włókna. Poszczególne nanokryształy włókniste układają się w wiązki, które aglomerują

stając się widoczne w mikroskali, w postaci dużych cząstek stałych (rys. 1) [7].

Z przeglądu literatury wynika, iż attapulgit (AT) poddany analizie TG-DTA, ulega wyraźnemu czteroetapowemu rozkładowi w temperaturze z zakresu $\Delta T = 25–800$ °C. Pierwszy ubytek masy, wynoszący 8,85 %, zarejestrowany w temp. <110 °C jest związany z uwolnieniem wody fizycznie zaokludowanej pomiędzy nanokryształami włóknistymi oraz części wody fizycznie związanej z powierzchnią nanokryształów (tzw. woda zeolityczna). Drugi ubytek masy, obserwowany w temp. 148 °C, wynoszący 3,44 %, odpowiada uwolnieniu pozostałej części wody zeolitycznej. Trzeci ubytek masy rejestrowany w $T = 347$ °C, wynoszący 2,3 %, odpowiada częściowemu usunięciu wody chemicznie związanej z glinokrzemianem (woda w postaci grup hydroksylowych związanych z powierzchnią AT). Ostatni ubytek masy rejestrowany w temperaturze 414 °C wynika z uwolnienia pozostałej części wody chemicznie związanej z attapulgitem [8, 9].

Stabilność termiczna i palność nanokompozytów elastomer/AT

Yang i Nelson porównali wpływ wywierany przez dodatek nanokrzymionki lub attapulgitu na stabilność termiczną i palność polistyrenu. Z analiz wynika, że nanokrzymionka wprowadzona w ilości 10 cz. mas. do matrycy polimeru w istotnym stopniu poprawia stabilność termiczną wytworzonego nanokompozytu. Temperatura odpowiadająca 10-proc. ubytkowi masy wzrosła o 66 °C, a ubytkowi masy 50 % o 79 °C, w stosunku do wartości temperatury ubytku masy polimeru nienapełnionego. Attapulgit w ilości 3 cz. mas. podniósł temperaturę 10-proc. ubytku masy badanego nanokompozytu tylko o 5 °C, temperaturę zaś 50-proc. ubytku masy o 7 °C w stosunku do wartości odpowiadających ubytkowi masy polistyrenu wyjściowego. Według autorów zdecydowanie większa stabilność termiczna nanokompozytu zawierającego nanokrzymionkę jest związana nie tylko ze



Rys. 1. Zdjęcia SEM attapulgitu: a) niemodyfikowanego, b) modyfikowanego silanem i ultradźwiękami
Fig. 1. SEM pictures of attapulgit: a) nonmodified, b) modified by silane and ultrasounds

zmniejszeniem ruchliwości segmentalnej łańcuchów polimerowych, w wyniku wzrostu interakcji polimer–nanonapełniacz, ale wynika przede wszystkim ze zdolności nanokrzemionki znajdującej się w warstwie granicznej nanokompozytu, do pułapkowania wolnych rodników, powstałych w toku jego rozkładu termicznego. Proces rozkładu termicznego nanokompozytu zawierającego attapulgit zachodzi według innego mechanizmu. Według Yanga i Nelsona, mniejsza stabilność termiczna nanokompozytów polimer/AT, w porównaniu ze stabilnością nanokompozytów polimer/nanokrzemionka, wynika z obecności tlenków metali (zwłaszcza magnezu), powstałych podczas rozkładu termicznego attapulgitu. Znajdujące się na powierzchni warstwy granicznej nanokompozytu tlenki metali, zwiększają bowiem aktywność rodników węglowodorowych wytworzonych w toku rozkładu termicznego polimeru, w następczych reakcjach jego degradacji i destrukcji [7].

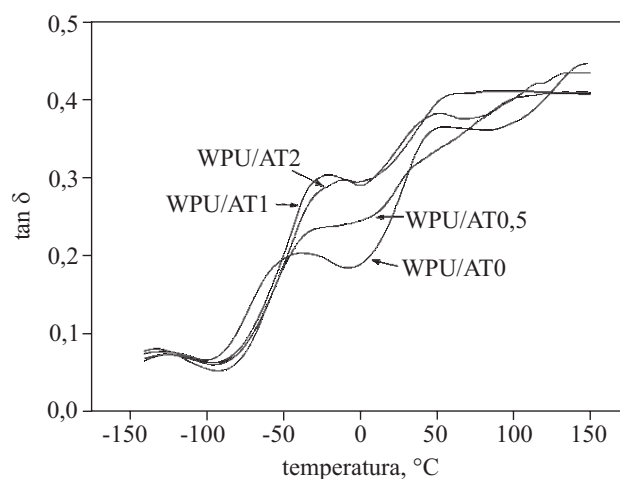
Ocena palności badanych nanokompozytów wykonana na podstawie wartości wskaźnika tlenowego (OI) wykazała, iż zarówno nanokrzemionka, jak i attapulgit powodują wzrost OI , odpowiednio, o 14,79 i 3,55 % w stosunku do wartości OI polimeru nienapełnionego. Nieoczekiwanie stwierdzono, iż czas całkowitego spalania wertykalnie ustawionej próbki nanokompozytu zawierającego krzemionkę uległ skróceniu z 76 s (próbka nienapełniona) do 28 s, w przypadku natomiast nanokompozytu zawierającego attapulgit, czas ten nie zmienił się w istotnym stopniu. Według autorów, skrócenie czasu spalania nanokompozytu z udziałem krzemionki było konsekwencją niewielkiej powierzchni warstwy granicznej, która w określonym czasie nie zaktywowała odpowiedniej ilości nanokrzemionki [7].

Badania palności horyzontalnie ustawionych próbek wytworzonych nanokompozytów, przeprowadzone za pomocą kalorymetru stożkowego, wykazały niewielki wzrost szybkości ubytku masy (MLR) nanokompozytu zawierającego nanokrzemionkę oraz jej zmniejszenie w przypadku próbki z udziałem attapulgitu. W odniesieniu do obu rodzajów nanokompozytów (z nanokrzemionką i z attapulgitem) zaobserwowano 13-proc. spadek maksymalnej szybkości wydzielania ciepła ($HRR_{maks.}$) w stosunku do wartości odpowiadających polistyrenowi nienapełnionemu [7].

Pan i współpr. badali wpływ attapulgitu na stabilność termiczną elastomeru uretanowego [10]. Na podstawie analizy TGA prowadzonej w atmosferze powietrza, stwierdzono, iż elastomer napełniony, odpowiednio, 0,5; 1 lub 2 cz. mas. attapulgitu charakteryzuje się wyższymi wartościami temperatury 5-proc. ubytku masy, odpowiednio, o 5, 20 i 37 °C, niż próbka nienapełniona. Według autorów większa stabilność termiczna nanokompozytu jest wynikiem efektu barierowego zastosowanego glinokrzemianu.

Badania elastomeru uretanowego metodą DMTA [10] pozwoliły na stwierdzenie, iż wartość tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) ulega znacznym zmia-

nom wraz ze wzrostem zawartości attapulgitu w próbce, zarówno w zakresie niskiej, jak i wysokiej temperatury. Zarejestrowany w temp. $T = -38$ °C sygnał odpowiada zeszkleniu segmentów elastycznych nienapełnionego elastomeru uretanowego. Wraz ze wzrostem udziału attapulgitu w próbce, wartość temperatury zeszklenia bloków elastycznych rośnie do wartości $T = -15$ °C, temperatura zeszklenia bloków sztywnych rośnie zaś z 48 °C do



Rys. 2. Zależność tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) od temperatury (T) nanokompozytów WPU/AT

Fig. 2. Plots of loss tangent ($\tan \delta$) versus temperature (T) for WPU/AT nanocomposites

wartości 59 °C. Wzrost temperatury zeszklenia bloków zarówno elastycznych, jak i sztywnych jest wynikiem silnych oddziaływań pomiędzy attapulgitem a matrycą elastomeru. Badany glinokrzemian zawiera liczne grupy hydroksylowe na swojej powierzchni, które łącząc się za pomocą wiązań wodorowych z segmentami sztywnymi poliuretanu oraz wiązaniami kowalencyjnymi z segmentami elastycznymi, zdecydowanie ograniczają ruchliwość segmentalną łańcucha (rys. 2) [11, 12].

Właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomer/attapulgit

Analiza właściwości mechanicznych wykazała, iż nanokompozyty elastomeru uretanowego zawierające attapulgit charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie niż próbka nienapełniona, co świadczy o silnych oddziaływaniach pomiędzy elastomerem a nanonapełniaczem.

Tian i współpr. badali wpływ modyfikowanego silanem attapulgitu na właściwości mechaniczne nanokompozytów otrzymanych metodą bezpośredniego uplastyczniania na walcach kauczuków: SBR, NBR, NR, EPDM, CNBR, HNBR i CR. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, iż nanokompozyty charakteryzują się większą twardością, wytrzymałością na rozciąganie

oraz wytrzymałością na rozerwanie oraz mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu niż próbki nienapełnione. Nanokompozyty kauczuku naturalnego wykazują nieco mniejszą wytrzymałość na rozciąganie niż próbki nienapełnione. Zjawisko to wiąże się ze zdolnością kauczuku naturalnego do krystalizacji pod dużym obciążeniem rozciągającym, co powoduje orientację makrocząstek kauczuku, a jednocześnie osłabienie oddziaływań elastomer–attapulgit [13, 14].

NANOKOMPOZYTY ELASTOMER/NANOKRZEMIONKA

Nanokrzemionka

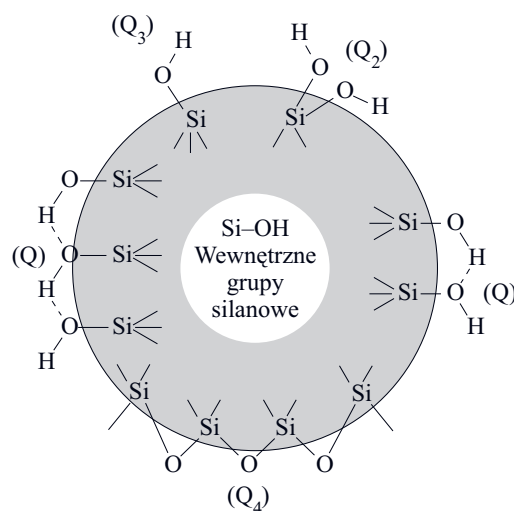
Nanocząstki krzemionki można otrzymać: metodą mikroemulsji lub metodą zol–żel [15]. Nanokrzemionka dostępna w handlu występuje w postaci proszku, uzyskiwanego techniką płomieniową lub strąceniową, oraz koloidu [16]. Krzemionka płomieniowa jest białym, bez zapachu i smaku amorficznym proszkiem powstałym z tetrachlorku krzemu w wyniku hydrotermalnego procesu. Prekursor jest wstępnie oczyszczany na drodze wielostopniowej destylacji, a następnie wprowadzany do płomienia w warunkach kontrolowanej atmosfery tlenowo-wodorowej i temperatury z zakresu $T = 1200–1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Powstające krople amorficznej krzemionki o wysokiej lepkości tworzą cząstki sferyczne, które następnie łączą się ze sobą w stabilne termodynamicznie agregaty. Wymiary podstawowych cząstek krzemionki mogą być uzyskiwane w wyniku kontroli warunków syntezy, takich jak: temperatura i długość płomienia, intensywność jego turbulencji oraz stosunek reagentów.

Powierzchnia właściwa krzemionki płomieniowej, wyznaczona metodą BET (za pomocą izoterm adsorpcji), zawiera się w przedziale $50–400\text{ m}^2/\text{g}$ i zależy nie tylko od ilości oraz wielkości mikroporów, ale przede wszystkim od wymiarów podstawowych cząstek, które mieszczą się w zakresie $10–20\text{ nm}$.

Charakterystyczne dla krzemionki płomieniowej jest występowanie na jej powierzchni trzech rodzajów grup hydroksylowych, takich jak: izolowane, wolne, pojedyncze grupy silanolowe, $\equiv\text{SiOH}$, wolne geminalne grupy silanolowe lub silanodiolowe, $=\text{Si}(\text{OH})_2$ oraz wicynalne grupy hydroksylowe (połączone wiązaniem wodorowym pojedyncze grupy silanolowe bądź geminalne bądź też jednocześnie grupy silanolowe i geminalne) (rys. 3) [17, 18].

Pojedyncze grupy silanolowe są bardziej reaktywne niż połączone wiązaniem wodorowym wicynalne grupy silanolowe, co wynika z obecności w ich strukturze reaktywnego kwasowego wodoru.

Całkowicie uwodorniona krzemionka zawiera znacznie więcej związanych (wicynalnych) niż izolowanych, wolnych grup silanolowych. Dehydroksylacja może zmniejszyć stosunek liczby związanych grup do wolnych grup silanolowych. Na powierzchni krzemionki znajdują się również mostki siloksanowe $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, które



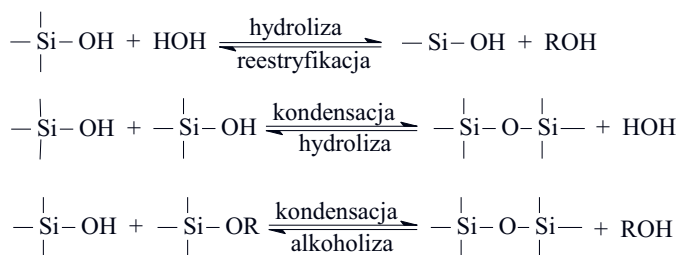
Rys. 3. Typy grup silanolowych i mostków siloksanowych na powierzchni amorficznej krzemionki. Grupy silanolowe: wicynalne (Q), geminalne (Q₂), izolowane (Q₃), grupy siloksanowe (Q₄)

Fig. 3. Types of silanol groups and siloxane bridges at the surface of an amorphous silica. Silanol groups: vicinal (Q), geminal (Q₂), isolated (Q₃), siloxanes (Q₄)

w wyniku procesu dehydroksylacji ulegają przekształceniu do grup silanolowych.

Nanokompozyty elastomer/krzemionka otrzymuje się w procesie mieszania mechanicznego i wulkanizacji w stalowych formach. Małe rozmiary cząstek krzemionki oraz duża jej powierzchnia właściwa powodują, iż wprowadzenie jej do matrycy elastomeru na drodze mieszania mechanicznego, ze względu na znaczny wzrost lepkości dynamicznej otrzymywanego nanokompozytu, jest niezwykle trudne [19]. Obecność krzemionki powoduje również częściową dezaktywację zespołu sieciującego, a więc zmniejszenie gęstości usieciowania otrzymanych nanokompozytów.

Jedną z metod ograniczających te trudności jest otrzymywanie krzemionki *in situ* w usieciowanym elastomerze, z odpowiednich alkoksylanów, metodą Schöbera. Najczęściej stosowanymi prekursorami krzemionki są tetrametoksylan (TMOS) oraz tetraetoksylan (TEOS). Proces zol–żel schematycznie przedstawiają następujące równania reakcji (schemat A) [20–22].



Schemat A. Otrzymywanie krzemionki metodą zol–żel
Scheme A. Preparation of silica by sol-gel method

Równanie pierwsze przedstawia reakcję hydrolizy, w wyniku której grupy alkoksylowe (OR) zostają zastąpione przez grupy hydroksylowe. Wiązania siloksanowe tworzą się w toku homo- lub heterokondensacji [równania (2), (3)]. Wraz z rosnącą liczbą powstających wiązań siloksanowych cząsteczki łączą się ze sobą tworząc zol, który następnie przekształca się w żel. Usieciowany żel musi być osuszony, a substancje lotne odparowane. W większości przypadków, niezależnie od warunków prowadzenia procesu, kondensacja rozpoczyna się jeszcze przed zakończeniem hydrolizy. Na właściwości produktów powyższych reakcji wpływ wywiera wiele czynników, takich jak: pH, temperatura, czas trwania reakcji, stężenia reagentów, rodzaj i stężenie katalizatora, stosunek molowy reagentów, rodzaj podstawników przy atomie krzemu, jak również proces suszenia [23–26]. Sterowanie tymi parametrami umożliwia otrzymanie całej gamy produktów o różnych właściwościach i strukturze.

Stabilność termiczna i palność nanokompozytów elastomer/nanokrzemionka

Z naszych badań wynika, iż krzemionka *in situ* nie wywiera istotnego wpływu na stabilność termiczną wulkanizatów kauczuku NBR, określoną wskaźnikami T_5 i T_{50} (temperatura odpowiadająca 5- i 50-proc. ubytkowi masy), jak również wartością temperatury rozkładu T_R . Według nas jest to związane z małą powierzchnią właściwą otrzymanej przez nas krzemionki *in situ*, a w związku z tym z niewielkimi oddziaływaniami polimer–napełniacz. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że obecność powstałego *in situ* napełniacza znacznie zmniejsza szybkość rozkładu termicznego (dm/dt), usieciowanego kauczuku nitylowego co świadczy o jego działaniu ograniczającym palność próbek niemodyfikowanych, dzięki temu, że mniejsza ilość lotnych, w tym także palnych produktów destrukcji przedostaje się do gazowej fazy spalania, a więc do płomienia [33].

Z badań palności ocenianej na podstawie wartości zarówno wskaźnika tlenowego, jak i czasu spalania w powietrzu wynika, iż zmniejszenie palności nanokompozytów kauczuku NBR z niewielką zawartością krzemionki *in situ* jest spowodowane przede wszystkim efektem barierowym. Utworzona z udziałem krzemionki stabilna termicznie, izolująca warstwa graniczna znacznie ogranicza bowiem przepływ masy i energii pomiędzy fazą stałą a gazową palącą się próbkę [33, 34].

Antypiretyczne działanie krzemionki w kompozycie jest związane z silnymi, wewnętrznymi oddziaływaniami napełniacz–polimer. Należy jednak zauważyć, iż mechanizm redukcji palności, wyrażonej parametrami, takimi jak: maksymalna szybkość wydzielenia ciepła ($HRR_{maks.}$) lub całkowita ilość wydzielanego ciepła (THR), jest różny w przypadku polimerów ulegających zwęgleniu (np. PC, NBR, SBR) oraz nieulegających zwęgleniu w obecności nanokrzemionki (np. PMMA, PS).

W nanokompozytach na osnowie NBR, SBR, PC, nanocząstki krzemionki intensyfikują tworzenie się izolującej warstwy węglowej, chroniącej polimer przed następczymi reakcjami degradacji i destrukcji. W nanokompozytach PMMA, PS, PE, rozkładających się termicznie z utworzeniem dużej ilości ciekłych destruktorów, nanokrzemionka dyfunduje na powierzchnie spalanej próbki zmniejszając obszar polimeru wystawiony na bezpośrednie działanie ognia, wpływając tym samym na zmniejszenie wartości parametrów $HRR_{maks.}$ oraz THR .

Na podstawie prac Kashiwagięgo i wyników badań uzyskanych w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej można stwierdzić, że zmniejszenie palności nanokompozytów polimer/nanokrzemionka jest związane, w znacznie większym stopniu, z procesami fizycznymi zachodzącymi w fazie skondensowanej niż z reakcjami chemicznymi w fazie gazowej [33, 35]. Niezwykle istotna jest równowaga pomiędzy gęstością i powierzchnią właściwą nanododatku a lepkością stopionego polimeru. Ona bowiem decyduje, czy nanokrzemionka kumuluje się w pobliżu powierzchni spalanej próbki, czy też znajduje się w stopionej masie polimeru [35].

Tanahashi i współpr. uważają, iż jednorodny rozkład nanokrzemionki w matrycy polimeru można uzyskać nie tylko wyniku jej syntezy *in situ*, ale również stosując, opracowaną przez nich, nową metodę dyspersji nanocząstek w matrycy różnych polimerów wykorzystującą odpowiednie siły ścinające [36]. Liu i Li uzyskali jednorodną dyspersję nanokrzemionki otaczając powierzchnię jej cząstek polidimetylosiloksanem; podobnie jednorodną dyspersję nanokrzemionki w matrycy kauczuku naturalnego uzyskano zamykając jej cząsteczki wewnątrz otoczki polistyrenowej [37]. Okazało się iż wulkanizaty kauczuku NR z udziałem tak przygotowanej krzemionki charakteryzują się znacznie mniejszą palnością wyrażoną wartością OI oraz dłuższym czasem spalania w powietrzu, jak również lepszymi właściwościami mechanicznymi niż wulkanizaty nienapełnione [37, 38].

Właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomer/nanokrzemionka

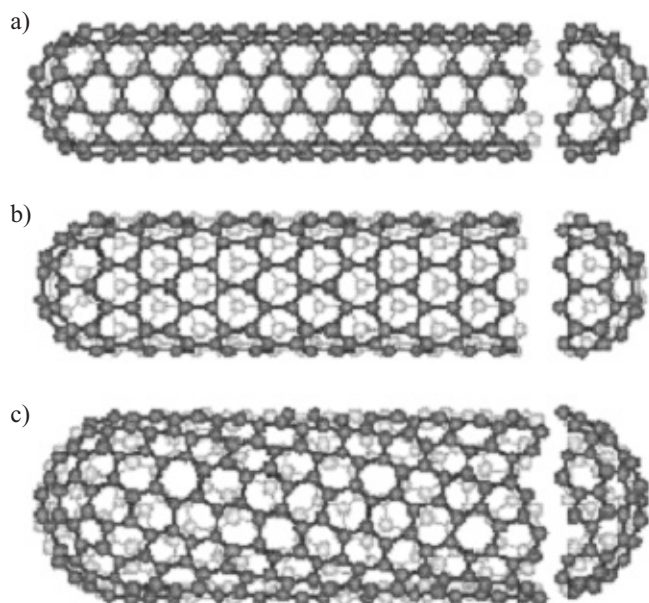
Bandyopadhyay i współpr. zbadali wpływ krzemionki otrzymanej metodą zol-żel na właściwości mechaniczne usieciowanego nadtlentkiem dikumylu epoksydowanego kauczuku naturalnego [27]. Wyniki badań wskazują, iż kompozyt ENR/krzemionka, charakteryzuje się o 112 % lepszą wytrzymałością na rozciąganie niż kauczuk nienapełniony [28]. Wspomniani autorzy określili również wpływ parametrów, takich jak: typ rozpuszczalnika, stosunek molowy TEOS (tetraetoksylian)/ H_2O , temperatura procesu przy stałym stężeniu prekursora (TEOS 45 % mas.), a także pH, na właściwości otrzymywanych nanokompozytów kauczuku akrylowego ACM/krzemionka. Stwierdzono, iż materiały o najlepszych właściwościach otrzymuje się wykorzystując tertahydrofuran

jako rozpuszczalnik przy stosunku molowym TEOS/H₂O wynoszącym 1:2 (większy stosunek molowy powoduje powstanie większej ilości nanokrzemionki, ale również jej agregację) w temperaturze nieprzekraczającej temperatury pokojowej. Wytworzone nanokompozyty kauczuku akrylowego charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi niż odpowiednie mikrokompozyty. Zbadano również wpływ krzemionki otrzymanej *in situ* na właściwości kauczuku naturalnego [29], butadienowego [22], butadienowo-styrenowego [30], izobutylenowego [31] oraz nitylowego [32].

NANOKOMPOZYTY ELASTOMER/NANORURKI, NANOWŁÓKNA WĘGLOWE

Nanorurki i nanowłókna węglowe

Nanorurki są wytwarzane z szeregu materiałów, np. z azotku boru, siarczków molibdenu i wolframu, tlenków wanadu i molibdenu oraz z substratów organicznych. Nanorurki węglowe (CNT) stanowią polimorficzną odmianę węgla. Ich dwuosiowo uporządkowana struktura jest zbudowana ze zrolowanych płaszczyzn grafenowych, stanowiących zespół sześciokątnych pierścieni węglowych. Płaszczyzny te są zakończone kopułkami fulerenowymi, w których występują także pierścienie pięciokątne. Kąt zrolowania płaszczyzny grafenowej (θ) w stosunku do osi nanorurki wynosi od 0 do 30°. Rozróżnia się trzy, różniące się kątem θ , typy nanorurek: kąt $\theta = 30^\circ$ jest charakterystyczny dla struktury fotelowej, gdy $\theta = 0^\circ$ strukturę określa się jako zygzakowatą, gdy natomiast $0^\circ < \theta < 30^\circ$ — chiralną (rys. 4) [39].



Rys. 4. Struktura nanorurek węglowych: a) fotelowa, b) zygzakowa, c) chiralna

Fig. 4. The structure of carbon nanotubes a) armchair, b) zig-zag, c) chiral

Zrolowana może być jedna płaszczyzna grafenowa, uzyskuje się wówczas nanorurki jednościenne (ang. *Single Walled Carbon Nanotubes*, SWCNT), gdy natomiast, zrolowanych jest więcej niż jedna płaszczyzna, powstają nanorurki wielościenne (ang. *Multi Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT). MWCNT są zbudowane z koncentrycznie ułożonych 2–50 cylindrów. Te kolejne warstwy cylindryczne (których kąt zrolowania może być różny), są połączone, podobnie jak płaszczyzny grafitu, słabymi wiązaniami Van der Waalsa.

Do wytwarzania nanorurek węglowych wykorzystuje się trzy metody: metodę łuku elektrycznego (ang. *Electric Arc Discharge*, EAD), ablacji laserowej (ang. *Laser Ablation*, LA) oraz osadzania chemicznego z par (ang. *Chemical Vapour Deposition*, CVD). Pierwsze MWCNT otrzymano stosowaną do dziś metodą łuku elektrycznego. Temperatura wytwarzania jest bardzo wysoka i wynosi 2000–3000 °C. Powstające z niedużą wydajnością (30 % mas.) MWCNT mają średnicę rzędu 2–20 nm i długość nieprzekraczającą 50 μm . Użycie katalizatorów metalicznych, głównie Fe, Co i Ni, sprzyja powstawaniu SWCNT. Otrzymywane w taki sposób nanorurki są zanieczyszczone węglem bezpostaciowym, grafitem, fulerenami i cząstkami katalizatora [40].

Metodą ablacji laserowej wytwarza się SWCNT o bardzo dobrych właściwościach (zawartość struktury fotelowej sięga 70 %). Temperatura procesu wynosi 1000–1200 °C, substratem są pręty grafitowe, a jako katalizatory stosuje się metale: Co, Ni, Fe. Koszty wytwarzania CNT metodą LA, ze względu na koszt lasera są bardzo wysokie.

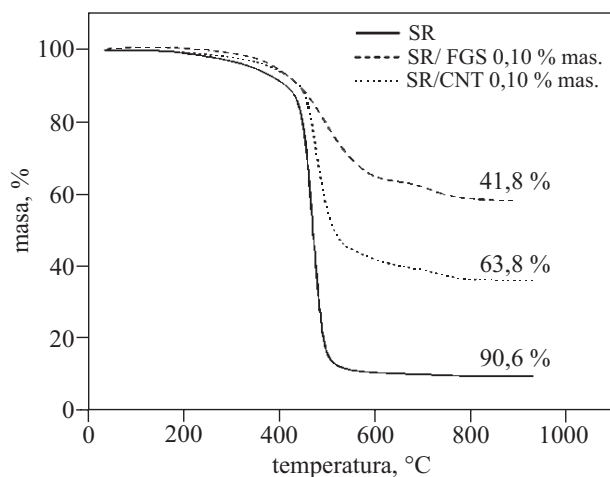
Metoda CVD, stosowana od 1996 r., polega na wprowadzeniu do komory reakcyjnej mieszaniny gazowych węglowodorów (acetylen, metan, etylen) z azotem, ewentualnie z amoniakiem. W procesie otrzymywania CNT stosuje się osadzone na nośniku katalizatory metaliczne. W temp. 700–900 °C na ziarnach katalizatora następuje wzrost CNT w postaci równoległych pęczków, w tempie ok. 9 $\mu\text{m}/\text{min}$. Po 48 h reakcji długość CNT sięga 2 mm. Charakter użytego podłoża (krzem, szkło, aluminium), na którym wzrastają CNT, determinuje ich strukturę. Metoda CVD pozwala na wytwarzanie ze stosunkowo dużą wydajnością SWCNT o kontrolowanej i jednolitej średnicy i długości oraz dużej czystości [40].

Oprócz nanorurek węglowych, do wytwarzania nanokompozytów polimerowych stosuje się tańsze, wielowarstwowe nanowłókna węglowe (ang. *Carbon Nanofibers*, CNFs). Mają kształt pełnych lub wydrążonych, walcowatych pręcików o średnicy 50–200 nm i długości 50–100 μm , a więc o wymiarach znacznie większych niż CNT [41].

Właściwości nanokompozytów elastomer/nanorurki, nanowłókna węglowe

Vardejo i współpr. badali stabilność termiczną kauczuku silikonowego napełnionego nanorurkami węglowymi

wymi lub grafitem [42]. Na podstawie analizy derywatywograficznej, prowadzonej w atmosferze azotu, stwierdzono, iż rozkład kauczuku silikonowego z maksymalną szybkością, wynikającą przede wszystkim z procesów jego depolimeryzacji, następuje w temp. $T = 468\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wprowadzenie do matrycy kauczuku nanonapełniaczy powoduje przesunięcie temperatury zarówno początku rozkładu, jak i maksymalnej szybkości rozkładu badanych nanokompozytów do zakresu większych wartości.



Rys. 5. Krzywe TG kauczuku silikonowego oraz jego nanokompozytów z grafitem SR/FGS oraz z nanorurkami węglowymi SR/CNT

Fig. 5. TG curves of silicon rubber and its nanocomposite with graphite SR/FGS and carbon nanotubes SR/CNT

Co więcej, wytworzone nanokompozyty charakteryzowały się znacznie większą pozostałością po rozkładzie termicznym w $\Delta T = 650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ niż elastomer nienapełniony (rys. 5). Według autorów [42] poprawa stabilności termicznej nanokompozytów zawierających nanorurki węglowe wynika z następujących przyczyn:

- dobrze zdyspergowane w matrycy elastomeru nanorurki chronią polimer przed zewnętrznym strumieniem promieniowania cieplnego, podwyższając tym samym wartość temperatury początku rozkładu termicznego próbki,

- łańcuchy polimerowe znajdujące się w pobliżu nanorurek węglowych w nanokompozycie ulegają procesom destrukcji termicznej znacznie wolniej niż w kauczuku nienapełnionym, świadczy o tym wyższa temperatura maksymalnej szybkości procesu oraz większa przewodność termiczna nanorurek (a tym samym zawierających je nanokompozytów), powodująca łatwiejsze rozproszenie ciepła.

Zbadano również stabilność termiczną nanokompozytów kauczuku silikonowego SR (ang. *silicon rubber*) z nanorurkami węglowymi otrzymanymi w obecności katalizatora metalicznego [43]. Wyniki badań metodą analizy termicznej wskazują, iż stabilność termiczna nano-

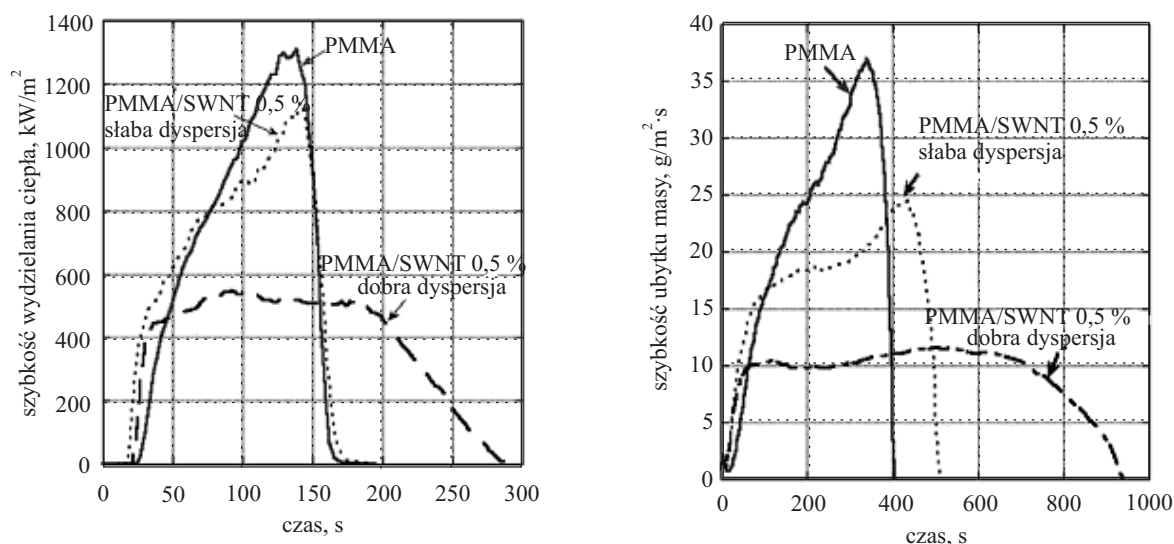
kompozytów SR/CNT, o zawartości nanorurek węglowych powyżej 6 cz. mas. jest znacznie mniejsza niż elastomeru nienapełnionego.

Autorzy podają trzy potencjalne przyczyny obserwowanego zjawiska. Po pierwsze, nanorurki węglowe zawierają zanieczyszczenia w postaci różnych postaci węgla, które mogą utrudniać wolnorodnikowe procesy sieciowania kauczuku silikonowego. W konsekwencji SR nie jest całkowicie usieciowany, a więc jest mniej stabilny termicznie niż całkowicie usieciowany nienapełniony kauczuk silikonowy. Po drugie, na powierzchni CNT znajdują się grupy funkcyjne mogące reagować z kauczukiem silikonowym i tym samym przyspieszać jego degradację. Po trzecie określona ilość oraz rodzaj zanieczyszczeń metalicznych na powierzchni CNT również wpływa negatywnie na stabilność termiczną nanokompozytów.

Z badań wspomnianych autorów wynika, iż znajdujące się na powierzchni nanorurek węglowych zanieczyszczenia metaliczne, pełnią podobną funkcję jak tlen, przyczyniając się do powstawania wolnych rodników. Z literatury wiadomo, że zwłaszcza związki kobaltu, żelaza i niklu, przyspieszają degradację wielu polimerów lub związków organicznych, takich jak: polipropylen, polietylen, cykloheksan, w wyniku reakcji rodnikowych inicjowanych przeniesieniem elektronu w podwarstwie elektronowej 3d [43]. Nanorurki węglowe w matrycy polimeru, jako efektywny antypiren, po raz pierwszy zastosował Kashiwagi. Badając nanokompozyty PP/MWCNT, PP/SWNT stwierdził, że CNT ze względu na swój charakter hydrofobowy znacznie łatwiej dyspergują w matrycy polimeru niż glinki montmorylonitowe lub nanokrzemionka [43, 45]. Prowadzone przez niego badania wykazały, iż nanokompozyty polimerowe zawierające nawet niewielką ilość CNT (0,5 % mas.) charakteryzują się znacznie mniejszą szybkością wydzielanego ciepła oraz ubytku masy niż polimery nienapełnione. W przypadku nanokompozytów zawierających dobrze zdyspergowane w matrycy polimeru nanorurki węglowe również obserwuje się znacznie dłuższy czas uwalniania ciepła niż z polimerów nienapełnionych lub zawierających źle zdyspergowane nanocząstki (rys. 6).

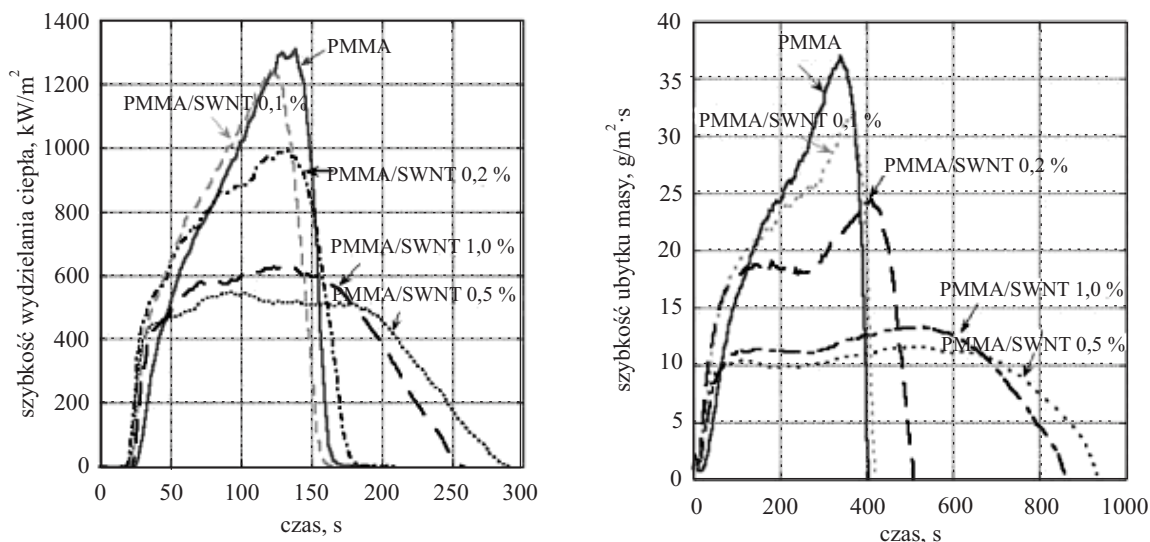
Badania gazyfikacji nanokompozytów polimerowych w atmosferze azotu wykazały, że gdy stężenie CNT w matrycy polimeru jest niewielkie (poniżej 0,2 % mas.) wówczas na powierzchni próbki tworzą się pęcherze zawierające nanocząstki oraz produkty degradacji i destrukcji nanokompozytu, które pękając przekształcają się w, tzw. wysepki nanonapełniacza. W przypadku relatywnie większego stopnia napełnienia (0,5–1,0 % mas.) tworzy się ciągła warstwa graniczna, bez widocznych spękań (rys. 7).

Według Kashiwagiego, mniejsza palność nanokompozytów polimerowych zawierających CNT wiąże się z procesami fizycznymi zachodzącymi w fazie skondensowanej. Przede wszystkim wytworzona na powierzchni próbki jednolita, przestrzenna warstwa węglowa działa



Rys. 6. Wpływ dyspersji SWNT na palność nanokompozytów PMMA

Fig. 6. Effect of SWNT dispersion on the flammability of PMMA nanocomposites



Rys. 7. Wpływ stężenia SWNT na palność nanokompozytów PMMA

Fig. 7. Effect of SWNT concentration on the flammability of PMMA nanocomposites

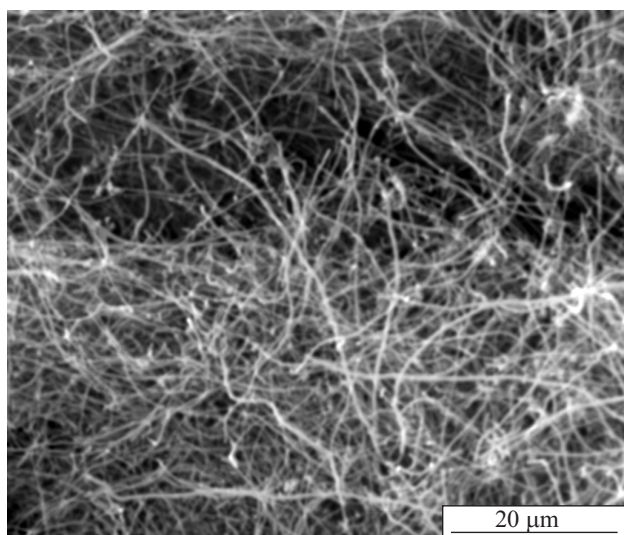
jak tarcza termiczna, odbijając promieniowanie ciepłe nie dopuszcza tym samym do degradacji i destrukcji termicznej polimeru. Następuje więc zmiana charakteru ruchu strumienia ciepłego; strumień przewodzony przez próbkę polimeru zmienia się w promieniowanie ciepłe odbite od powierzchni nanokompozytu [44–46].

Zbadano również wpływ CNT na właściwości mechaniczne nanokompozytów kauczuku naturalnego [47, 48] lub butadienowo-styrenowego SBR [49]. Stwierdzono, że dodatek 1,5 % mas. CNT powoduje istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości zawierających je wulkanizatów.

Wyniki naszych badań wskazują, iż znaczną poprawę stabilności termicznej oraz ograniczenie palności kauczuku nitrylowego uzyskuje się po dodaniu do niego nanowłókna węglowego (rys. 8).

Znaczne polepszenie właściwości termicznych (określonych wartościami T_5 oraz dm/dt), jest efektem zmniejszenia ruchliwości segmentalnej łańcuchów elastomeru wokół cząstek nanonapełniacza, co ogranicza amplitudę drgań termicznych, a tym samym inhibuje procesy degradacji i destrukcji termicznej. Wyraźnie mniejsze wartości dm/dt nanokompozytów zawierających nanowłókno węglowe niż próbek nienapełnionych są konsekwencją faktu, iż nanowłókno, podobnie jak sadza, może być zmiataczem rodników. Jego obecność ogranicza więc reakcje wolnorodnikowe, zwiększając jednocześnie prawdopodobieństwo rekombinacji makrorodników pierwotnych w wyniku przedłużenia czasu ich przebywania w klatce.

Porównanie wartości OI dowodzi, że palność nanokompozytów z udziałem nanowłókna węglowego jest



Rys. 8. Zdjęcia SEM nanowłókna węglowego
Fig. 8. SEM pictures of carbon nanofibre

znacznie mniejsza niż wulkanizatów wyjściowych. Bez wątplenia jest to spowodowane znacznie mniejszą szybkością rozkładu termicznego (dm/dt) kompozytów zawierających nanowłókno węglowe w porównaniu z szybkością rozkładu termicznego wulkanizatów nienapełnionych.

Nanowłókno węglowe charakteryzujące się ponadto dużą powierzchnią właściwą, wynoszącą 65–75 m²/g, spełnia funkcję sorbenta gazowych produktów rozkładu termicznego elastomeru, przedostających się do strefy spalania.

Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że podczas procesów rozkładu termicznego przebiegających wskutek spa-

lania próbki zawierającej nanowłókna węglowe, tworzy się warstwa węglowa, której budowa przypomina strukturę plastra miodu. Warstwa ta skutecznie ogranicza dyfuzję tlenu do strefy zachodzących podczas spalania materiału polimerowego reakcji chemicznych, o czym świadczą wartości szybkości ubytku masy MLR (rys. 9).

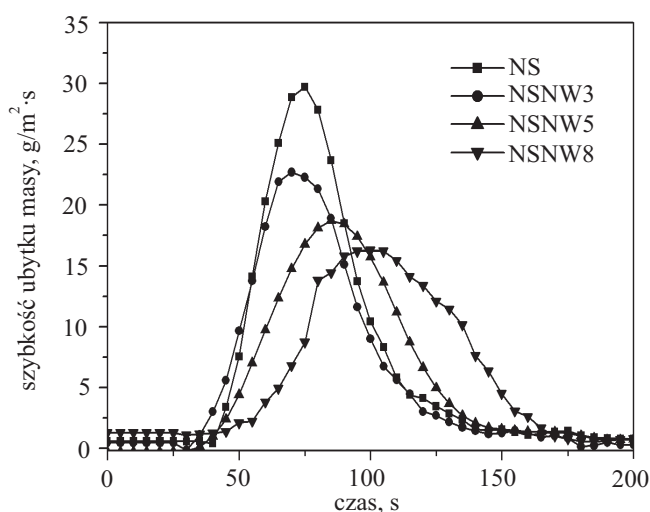
PODSUMOWANIE

Poprawa właściwości termicznych i mechanicznych oraz zmniejszenie palności materiałów elastomerowych w wyniku wprowadzenia do nich napełniacza, zależy zarówno od ilości, jak i rozmiarów cząstek dodatku. Małe cząstki, tj. o wymiarach <1 μm charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, a tym samym ich działanie w kompozycie jest skuteczniejsze niż cząstek napełniacza o wymiarach makroskopowych. Nanocząstki efektywniej niż cząstki duże wpływają na budowę i grubość warstw międzyfazowych kompozytu, co wiąże się z lokalnym uporządkowaniem segmentów kinetycznych łańcuchów polimeru, a tym samym z ograniczeniem transportu tlenu oraz palnych gazów pomiędzy płomieniem a próbką.

Nanododatki w postaci nanokrzemionki, attapulgitu, nanorurek haloizytu oraz nanorurek węglowych na ogół poprawiają stabilność termiczną oraz zmniejszają palność zawierających je nanokompozytów.

Nanokompozyty polimerowe nie zawsze jednak spełniają rygorystyczne testy palności. Dodatek do polimeru nanocząsteczek w połączeniu z konwencjonalnymi antypirenami skutkuje synergia ich działania, a tym samym umożliwia otrzymanie materiałów o znacznej odporności na działanie ognia oraz o doskonałych właściwościach mechanicznych [50].

LITERATURA



Rys. 9. Wpływ stężenia nanowłókna węglowego (NW) na szybkość ubytku masy (MLR) nanokompozytów kauczuku nitylowego NBR (NS) podczas spalania
Fig. 9. Effect of carbon nanofibre content (NW) on the mass loss rate (MLR) of nitrile rubber nanocomposites NBR (NS) during combustion

- Bradley W. F.: *Am. Mineral.* 1940, **24**, 405.
- Sun L.-H., Yang Z.-G., Li X.-H.: *Composites: Part A* 2009, **40**, 1785.
- Tian M., Qu Ch., Feng Y., Zhang L.: *J. Mater. Sci.* 2003, **38**, 4917.
- Wang L., Sheng J.: *Polymer* 2005, **46**, 6243.
- Cao E., Bryant R., Williams D. J. A.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **179**, 143.
- Tian M., Liang W., Rao G., Zhang L. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 1129.
- Yang F., Nelson G. L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**, 270.
- Darvishi Z., Morsali A.: *Appl. Clay Sci.* 2011, **51**, 51.
- Cheng H., Yang J., Frost R. L.: *Thermochim. Acta* 2011, **512**, 202.
- Pan H., Chen D.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 3766.
- Chen F., Lou D., Yang J., Zhong M.: *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, 1912.
- Peng Z. Q., Chen D. J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, **44**, 534.
- Tian M., Cheng L., Zhang L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 262.

14. Tian M., Lu Y., Liang W., Cheng L. i inni: *Polym. J.* 2006, **11**(38), 1105.
15. Zou H., Wu S., Shen J.: *Chem. Rev.* 2008, **108**, 3893.
16. Bikiaris D. N., Vassiliou A. A.: w „Fumed silica reinforced nanocomposites. Current status and promises in environmental biodegradation research focus” (red. Wang B. Y.), Nova Publishers 2008, str. 189–215 (chapter 7).
17. Sindorf D. W., Maciel G. E.: *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 5208.
18. Zhuravlev L. T., Potapov V. V.: *Russ. J. Phys. Chem.* 2006, **80**(7), 1119.
19. Pietrasik J., Gaca M., Zaborski M., Okrasa L. i inni: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 3317.
20. Yuan Q. W., Mark J. E.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 206.
21. Lindberg R., Sjoblom J., Sundholm G.: *Colloids Surf. A* 1995, **99**, 79.
22. Ikeda Y., Kohjiya S.: *Polymer* 1997, **38**(7), 4417.
23. Chen K. C., Tsuchiya T., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, **81**, 227.
24. Pope E. J. A., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, **87**, 185.
25. Colby M. W., Osaka A., Mackenzie J. D.: *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, **82**, 37.
26. Yoldas B. E.: *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, **83**, 375.
27. Bandyopadhyay A., De Sakar M., Bhowmick A. K.: *J. Mater. Sci.* 2005, **40**, 53.
28. Bandyopadhyay A., De Sakar M., Bhowmick A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2004, **77**, 830.
29. Ikeda Y., Kameda Y.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004, **31**, 137.
30. Hashim A. S., Azahari B., Ikeda Y., Kohjiya S.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **71**, 289.
31. Sun C.-C., Mark J. E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1987, **25**, 1561.
32. Das Chayan., Kapgate Bharat P.: *Res. J. Recent Sci.* 2012, **1**, 357.
33. Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrząbek A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, **100**, 1037.
34. Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-Cuesta J.-M. i inni: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 465.
35. Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K. M., Harris R. H. i inni: *Fire Mater.* 2000, **24**, 277.
36. Tanahashi T., Hirose M., Lee J.-C., Takeda K.: *Polym. Adv. Technol.* 2006, **17**, 981.
37. Liu Y.-L., Li S.-H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 1392.
38. Chuayjuljit S., Boonmahitthisud A.: *Appl. Surf. Sci.* 2010, **256**, 7211.
39. Królikowski W., Rosłaniec Z.: *Kompozyty* 2004, **4**(9), 3.
40. Bikiaris D.: *Materials* 2010, **3**, 2884.
41. Zhao Z., Gou J., Bietto S., Ibeh Ch. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2009, **69**, 2081.
42. Vardejo R., Saiz-Arrayo C., Carretero-Gonzalez J., Barroso-Bujans F. i inni: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 2790.
43. Li Z., Lin W., Moon K.-S., Wilkins S.-J. i inni: *Carbon* 2011, **49**, 4138.
44. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M. i inni: *Polymer* 2005, **46**, 471.
45. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K. i inni: *Polymer* 2004, **45**, 4227.
46. Fina A., Bocchini S., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1647.
47. Fakhru’l-Razi A., Atiech M. A., Girun N., Chuah T. G. i inni: *Compos. Struct.* 2006, **75**, 496.
48. Kueseng K., Jacob K. I.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 220.
49. Soliman E. M., Kandil U. F., Reda Taha M. M.: *Mater. Struct.* 2012, **45**, 803.
50. Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M.: *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289**(6), 499.

Otrzymano 24 VII 2012 r.

Politechnika Śląska
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych
oraz
Stowarzyszenie Wychowanków Politechniki Śląskiej
zapraszają do udziału w
XIII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej
POLIMERY I KOMPOZYTY KONSTRUKCYJNE
Wisła, 17–20 września 2013 r.

Tematyka: kompozyty konstrukcyjne na osnowie polimerowej, nanokompozyty, materiały polimerowe o specjalnych właściwościach, metody badań.

Informacje dotyczące Konferencji: www.kompozyty.polsl.pl