

SANDRA PASZKIEWICZ^{1), *}, ANNA SZYMCZYK²⁾, ZDENKO ŠPITALSKÝ³⁾,
JAROSLAV MOSNÁČEK⁴⁾, EWA JANUS⁵⁾, ZBIGNIEW ROSŁANIEC²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.893

Wpływ dodatku ekspandowanego grafitu (EG) na przebieg syntezy i charakterystykę poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego 1,4-cykloheksanodimetanolem (PETG)

Streszczenie — Zbadano wpływ dodatku nanonapełniacza węglowego (ekspandowanego grafitu) na przebieg syntezy PETG (kopolimeru PET-*ran*-PCT), morfologię nanokompozytu oraz jego przemiany fazowe. Badany nanokompozyt zawierał 0,1 % mas. ekspandowanego grafitu (EG) w postaci pojedynczych płaszczyzn grafenowych oraz (w większości) luźno złączonych paczek grafenów. Nie stwierdzono wpływu nanocząstek EG na przemiany fizyczne w kopolimerze PET-*ran*-PCT. Na termogramach układu zawierającego 20 lub 30 % mol. PCT nie zaobserwowano piku topnienia ani krystalizacji. Na podstawie analizy ilościowej produktów ubocznych metodą chromatografii gazowej ustalono, że skład otrzymanego polimeru był zgodny z obliczonym na podstawie stechiometrycznych ilości głównych składników. Budowę chemiczną zsyntezowanego kopolimeru potwierdzono przy użyciu spektroskopii ¹H NMR.

Słowa kluczowe: polimeryzacja *in situ*, poli(tereftalan etylenu), 1,4-cykloheksanodimetanol, ekspandowany grafit, struktura, chromatografia gazowa, ¹H NMR, SEM.

EFFECT OF ADDITION OF EXPANDED GRAPHITE (EG) ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) MODIFIED WITH CYCLOHEXANEDIMETHANOL (PETG)

Summary — In this work, the effect of the addition of carbon nanofiller (expanded graphite) on the process of synthesis of PETG (PET-*ran*-PCT copolymer), morphology of the resulting nanocomposite and its phase transitions has been studied. The examined PETG contained 0.1 wt. % expanded graphite (EG) in the form of single graphene sheets and (predominantly) loosely assembled graphene bundles, as it was observed by SEM analysis (Fig. 4a). No influence of EG nanoparticles on the physical changes in the PET-*ran*-PCT copolymer was found. DSC thermograms of PETG with 20 or 30 mol. % PCT content did not show melting or crystallization peaks (Fig. 5). The results of quantitative analysis of by-products using gas chromatography indicated that the composition of the prepared polymer was in accordance with that calculated from the stoichiometric amounts of main components. Additionally, the molecular structure of synthesized copolymers was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (Fig. 3). The signals in the range 2,41 – 1,63 ppm (peak d) indicated the presence of *cis-trans* isomers corresponding to cyclohexanedimethanol in the copolymer.

Keywords: *in situ* polymerization, poly(ethylene terephthalate), 1,4-cyclohexanedimethanol, expanded graphite, structure, gas chromatography, ¹H NMR, SEM.

¹⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

²⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Fizyki, Al. Piastów 18, 70-311 Szczecin.

³⁾ Polymer Institute Slovak Academy of Sciences, Department of Composite Materials, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovak Republic.

⁴⁾ Polymer Institute Slovak Academy of Sciences, Department of Synthesis and Characterization of Polymers, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovak Republic.

⁵⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Puławskiego 10, 70-322 Szczecin.

*) Autor do korespondencji; e-mail: spaszkievicz@zut.edu.pl

WPROWADZENIE

Duży udział poli(tereftalanu etylenu) (PET) w światowej produkcji polimerów [1] wynika z jego znakomych właściwości mechanicznych, małej absorpcji wilgoci, małej przepuszczalności gazów, transparentności oraz odporności chemicznej. Do najważniejszych dziedzin zastosowania tego semikrystalicznego termoplastu zalicza się: przemysł maszynowy, samochodowy, elektrotechniczny, elektromaszynowy, elektronikę i artykuły gospodarstwa domowego. Sektor urządzeń elektrycznych i elektronicznych obejmuje precyzyjne łożyska, koła zębate, obudowy o określonych funkcjach mechanicznych i elektrycznych, np. maszyny biurowe, komputery, monitory, drukarki, urządzenia kuchenne, a także gniazda, wtyczki i korpusy kondensatorów. PET jest zalecany przede wszystkim do takich zastosowań, gdzie niedopuszcza się zmian wymiarów spowodowanych absorpcją wilgoci oraz wysoką temperaturą. Jedną z najciekawszych modyfikacji struktury chemicznej tego związku, było zastąpienie części glikolu etylenowego 1,4-cykloheksanodimetaolem (CHDM). CHDM otrzymuje się w wyniku dwuetapowego uwodornienia tereftalanu dimetylu. Powstający CHDM tworzy dwa izomery, *cis* (ekwatorialno-aksjalny) oraz bardziej stabilny izomer *trans* (aksjalno-aksjalny lub ekwatorialno-ekwatorialny) [2]. W literaturze PET modyfikowany glikolem CHDM jest oznaczany skrótem PETG. Homopolimer, poli(tereftalan 1,4-cykloheksylenodimetylen), PCT jest polimerem wykazującym wysoką temperaturę topnienia ($T_m \sim 290$ °C; *trans/cis* = 70/30), szybko krystalizującym, temperatura jego topnienia oraz zeszklenia zależy przy tym od udziału izomerów *trans/cis*. Wprowadzenie niewielkich ilości CHDM do PET powoduje obniżenie temperatury topnienia kopoliestru i zmniejszenie szybkości krystalizacji [3], przy zachowaniu doskonałej przezroczystości i wpływa na warunki przetworstwa (obniża temperaturę przetworstwa). Brak pików krystalizacji na krzywych DSC kopolimerów zawierających 20–40 % mol. CHDM w układzie świadczy o tym, że kopolimery te są polimerami amorficznymi [3]. PETG zawierający 20–30 % mol. PCT, wykazuje wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną lepszą niż PET oraz inne nasycone poliestry, np. poliwęglany, a bardzo dobra przejrzystość otrzymanych materiałów pozwala ponadto na zastosowanie ich w specjalnych materiałach opakowaniowych. Z tego względu katalizator antymonowy [4–6], stosowany dotychczas w syntezie poli(tereftalanu etylenu) zastąpiono ditlenkiem germanu, wykorzystywanym głównie przy produkcji poliestrów przeznaczonych do wytwarzania butelek [7].

Nanonapełniacze (ekspandowany grafit, nanorurki węglowe) wprowadzone do osnowy polimeru semikrystalicznego mogą wpływać na proces krystalizacji (szybkość krystalizacji) oraz stopień krystaliczności osnowy. Badania przewodnictwa elektrycznego nanokompozytów z udziałem CNT, EG wskazują na jego zależność od stopnia krystaliczności polimeru [8]. Zwykle polimer

amorficzny charakteryzuje się niższym progiem perkolacji niż polimer semikrystaliczny, co zostało potwierdzone w naszych badaniach nad przewodzącymi nanokompozytami PET/EG. W przypadku semikrystalicznego nanokompozytu PET/EG, próg perkolacji odpowiadał poziomowi 0,1 % mas. w amorficznej matrycy natomiast próg obniżył się do 0,05 % mas. [8]. Niski próg perkolacji, definiowany jako minimalna zawartość napełniacza, powyżej której kompozyt staje się przewodzący, jest pożądanym wóczas, gdy celem jest otrzymanie tanich przewodzących nanokompozytów o dobrych właściwościach przetwórczych oraz o zadowalającej wytrzymałości mechanicznej [9]. Większość badań nad nanokompozytami przewodzącymi prąd elektryczny jest skoncentrowana na określeniu wpływu na przewodnictwo elektryczne oraz próg perkolacji różnych czynników, takich jak: udział objętościowy, wielkość oraz kształt [10–12], orientacja oraz rozmieszczenie cząstek nanonapełniacza w osnowie polimerowej [13–14], jak również metoda oraz warunki otrzymywania kompozytów [15–18]. Powstawanie ścieżek przewodzenia w przypadku amorficznych nanokompozytów jest łatwiejsze, gdyż równomierne rozdysponowanie nanocząstek w osnowie polimerowej nie jest zaburzone przez obecność krystalitów.

Nasze wcześniejsze badania nad nanokompozytami PET/EG [3–5] potwierdzają, że polimeryzacja *in situ* jest skuteczną metodą otrzymywania nanokompozytów z niewielką zawartością nanonapełniacza oraz równomiernym rozłożeniem nanocząstek w osnowie polimerowej. Metodę oraz warunki wytwarzania nanokompozytów z udziałem nanorurek węglowych opisano pierwotnie w odniesieniu do nanokompozytów na bazie poli(tereftalanu etylenu) [4, 5], poli(tereftalanu butylenu) [19] oraz poli(tereftalanu trimetyleny) [20, 21].

Celem naszej pracy było ustalenie warunków otrzymywania amorficznych nanokompozytów PETG/EG na drodze polimeryzacji *in situ*. Syntezy PETG i PET prowadzono w obecności nowego katalizatora – ditlenku germanu. Zbadano właściwości termiczne otrzymanych polimerów oraz określono wpływ nanonapełniacza na proces krystalizacji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do syntezy poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego glikolem CHDM (PETG) wykorzystano następujące substraty: tereftalan dimetylu (DMT) (Sigma – Aldrich); etanodiol (ED) (Sigma – Aldrich), destylowany przed użyciem, 1,4-cykloheksanodimetaol (CHDM) (Sigma – Aldrich), katalizatory: octan cynku (katalizator wymiany estrowej) $Zn(CH_3COO)_2$ (Sigma – Aldrich), ditlenek germanu – katalizator polikondensacji – GeO_2 (PPM Pure Metals GmbH); stabilizator termiczny Irganox 1010 (Ciba – Geigy, Szwajcaria). Ekspandowany grafit otrzymywano metodą termicznej ekspansji (Instytut Polime-

rów, Słowacka Akademia Nauk); średnia grubość aglomeratów po ekspandowaniu wynosiła 450–560 nm, a maksymalny wymiar płaszczyzny grafenowej wynosił, średnio, 16–46 μm (99 %).

Otrzymywanie nanokompozytów

Polimery PET i PETG, o udziale molowym PCT wynoszącym, odpowiednio, 20 i 30 % oraz nanokompozyt PETG/EG uzyskano metodą *in situ* w reaktorze polikondensacji (Autoclave Engineers, Pensylwania, USA), poj. 1000 cm^3 . Proces prowadzono dwuetapowo. Na pierwszym etapie, w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w temperaturze z zakresu 150–190 °C, zachodziła reakcja transestryfikacji tereftalanu dimetylu (DMT) etanodiolem (ED) lub mieszaniną ED/CHDM (w przypadku syntezy PETG), w wyniku której następowało wydzielenie metanolu. Gdy wydzielona ilość alkoholu była bliska ilości teoretycznej, wówczas stopniowo podwyższano temperaturę do 275 °C i obniżano ciśnienie do ok. 0,1 hPa i przechodzono do drugiego etapu – reakcji polikondensacji – prowadzonej przy obrotach mieszadła 40 obr/min. Drugi etap reakcji syntezy kopolimerów realizowano w obecności wysoce efektywnego katalizatora germanowego oraz stabilizatora termicznego Irganox 1010. Postęp reakcji polimeryzacji śledzono obserwując zmieniającą się lepkość mieszaniny reakcyjnej (polimeru), której miarą były zmiany wartości momentu obrotowego mieszadła w trakcie syntezy. Reakcję uznawano za zakończoną, gdy lepkość w układzie osiągała wartość 15 Pa·s. Otrzymany polimer wytłaczano z reaktora pod ciśnieniem azotu, w postaci żyłki. W przypadku syntezy nanokompozytu PETG/EG proces prowadzono identycznie, przy czym zastosowana była mieszanina ED/CHDM (70/30) z dodatkiem nanonapełniacza EG, który wstępnie dyspergowano w etanodiolu za pomocą mieszadła wysokoobrotowego (Ultra-Turax T 25) i dyspergatora ultradźwiękowego (Homogenizator HD 2200, Sonoplus). Do wytwarzania dyspersji stosowano także myjkę ultradźwiękową (BANDELIN, Sonorex digitec). Czas mieszania ustalano doświadczalnie. Dyspergowanie prowadzono na przemian; wysokoobrotowym mieszadłem ścinającym i sonikatorem palcowym o dużej mocy, przez 30 min a następnie w urządzeniu ultradźwiękowym małej mocy, ale przez 12–14 h, osiągając w ten sposób jeszcze lepszą eksfoliację.

Metody badań

– Graniczną liczbę lepkościową (*GLL*) wyznaczano w temp. 30 °C, za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelohde typu I_c ($K=0,03294$), zgodnie z procedurą opisaną w [18, 19]. Przygotowywano roztwór polimeru o stężeniu 5 g/dm^3 w mieszaninie fenol/1,1,2,2-tetrachloroetan (60/40 % mas.).

Masy molowe (M_w , M_n) otrzymanych polimerów szacowano metodą chromatografii żelowej (SEC), według procedury opisanej w [8].

– Analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono stosując różnicowy kalorymetr Q-100 (TA Instruments, USA, 2004), w cyklu: ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie, z szybkością ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min , w zakresie temperatury 25–300 °C. Wyznaczano temperaturę zeszklenia T_g PET oraz PET modyfikowanego CHDM (PETG) oraz, dodatkowo, temperaturę krystalizacji T_c i topnienia T_m PET.

– Budowę chemiczną otrzymanych polimerów określano na podstawie widm ^1H NMR rejestrowanych spektrometrem Bruker 400 MHz. W charakterze rozpuszczalnika użyto CF_3COOD , a substancją wzorcową do wyznaczania skali przesunięć chemicznych był tetrametylosilan (TMS).

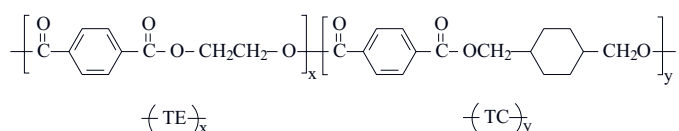
– W celu dokładniejszego scharakteryzowania przebiegu syntezy, wydzielający się produkt uboczny reakcji polikondensacji w postaci glikolu etylenowego, poddano analizie chromatograficznej przy użyciu chromatografu gazowego DB-WAX (Agilent Technologies Inc.), wyposażonego w detektor jonizacyjny FID oraz 30-metrową kolumnę kapilarną SP TM 2340 (Sigma-Aldrich). Rozdział chromatograficzny przeprowadzano stosując następujące warunki dozowania próbek: od temperatury 50 °C do 240 °C z szybkością 25 deg/min , przy czym temp. 175 °C utrzymywano przez 2 min, temp. 240 °C utrzymywano natomiast przez 9 min.

– Strukturę ekspandowanego grafitu oraz dyspersję EG w matrycy PETG oceniano stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) firmy JEOL JSM 6100 SEM. Próbkę nanokompozytu do badań SEM przygotowano w postaci przełomów wykonanych w ciekłym azocie i następnie napyłanych złotem.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ obecności EG na syntezę PETG

Homopolimer PET oraz kopolimer PETG [poli(tereftalan etylenowy-co-tereftalan 1,4-cykloheksylenodimetylu) (PET-*ran*-PCT)] o udziale 20 lub 30 % mol. PCT otrzymano metodą polimeryzacji w stanie stopionym. Po ustaleniu warunków syntezy homopolimerów, przygotowano następnie nanokompozyt PETG/EG. Budowę chemiczną zsyntezowanych kopolimerów PET-*ran*-PCT przedstawia poniższy wzór, przy czym x i y oznaczają



udziały molowe powtarzających się fragmentów PET oraz PCT, odpowiednio, T – tereftalanu, E – glikolu etylenowego, C – 1,4-cykloheksanodimetanolu.

W tabeli 1 zestawiono wyznaczone wartości GLL i \bar{M}_n wytworzonych polimerów. Wartości GLL odnoszące się do PET oraz kopolimerów PETG wyniosły $0,54 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$. Obliczona metodą lepkościową wg równania Marka-Houwinka, średnia masa molowa otrzymanego PET wynosi $4,13 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ [8].

Wartości GLL odnoszące się do PETG30 i PETG/EG wskazują, że otrzymano polimery o dużych masach molowych, nie można ich jednak wyznaczyć, gdyż w równaniu Marka-Houwinka nie są znane wartości dla PETG. Obliczone metodą SEC liczbowo średnie \bar{M}_n i wagowo średnie \bar{M}_w masy molowe PETG30 oraz PETG/EG nie różniły się w istotnym stopniu i potwierdziły uzyskanie materiałów o stosunkowo dużych masach molowych. Polidispersyjność badanych materiałów wynosiła średnio ok. 2,3. Obecność w mieszaninie reakcyjnej ekspandowanego grafitu nie wpływała zasadniczo na przebieg wymiany estrowej, widoczny natomiast jest wpływ na

T a b e l a 1. Właściwości fizyczne produktów reakcji prowadzonej metodą polimerizacji *in situ*

T a b l e 1. Physical properties of the products prepared by *in situ* polymerization

Symbol próbki	$GLL \cdot 10^2$ cm^3/g	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_n g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
PET	0,54	48200	19500	2,47	85	257
PETG20	0,54	-	-	-	79	-
PETG30	0,54	44380	20090	2,21	79	-
PETG30/EG	0,58	43760	19800	2,21	78	-

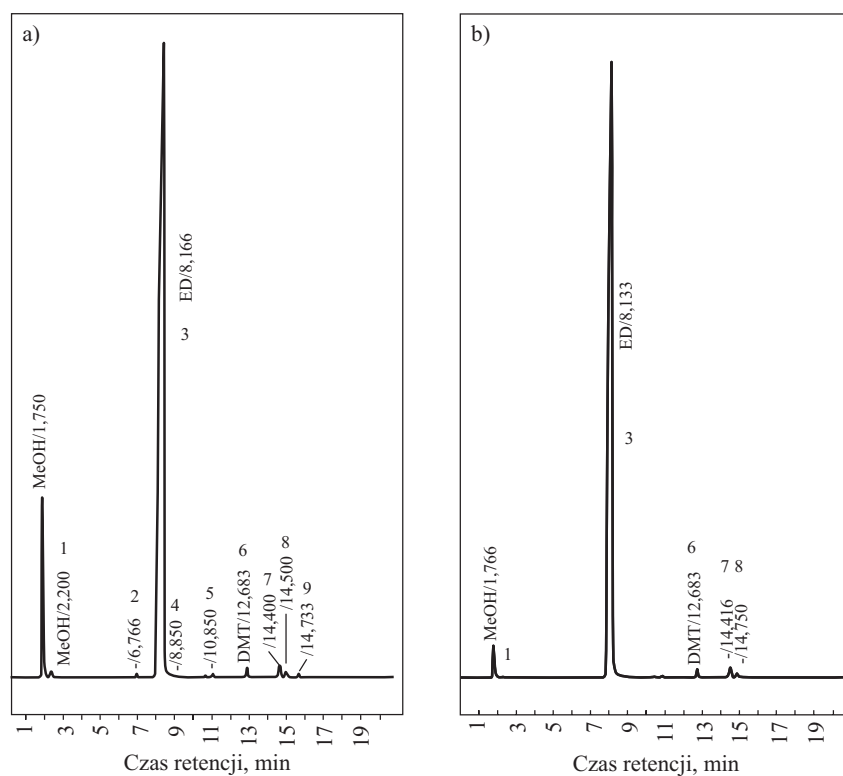
GLL – graniczna liczba lepkościowa; \bar{M}_w – wagowo średnia masa molowa; \bar{M}_n – liczbowo średnia masa molowa; \bar{M}_w/\bar{M}_n – stopień dyspersji polimeru; T_g – temperatura zeszklenia wyznaczona z DSC, T_m – temperatura topnienia wyznaczona z DSC;

GLL – intrinsic viscosity; \bar{M}_w – weight average molar mass; \bar{M}_n – number average molar mass; \bar{M}_w/\bar{M}_n dispersity; T_g – glass transition temperature determined by DSC, T_m – melting temperature.

T a b e l a 2. Wyniki analizy chromatograficznej produktów ubocznych drugiego etapu prowadzonych syntez

T a b l e 2. The results of chromatographic analysis of by-products obtained in the second stage of the syntheses

Nazwa syntezy	CH ₃ OH, %	Nie ident., %	ED, %	Nie ident., %	C ₄ H ₁₀ O ₂ , %	DMT, %	CHDM, %		Nie ident., %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PETG20	9,3	0,5	88,6	0,1	0,1	0,35	0,50	0,2	0,1
PETG30	2,4	–	96,4	–	–	0,35	0,60	0,3	–
PETG30/0.1EG	3,2	0,15	94,8	–	0,1	0,20	0,75	0,3	–



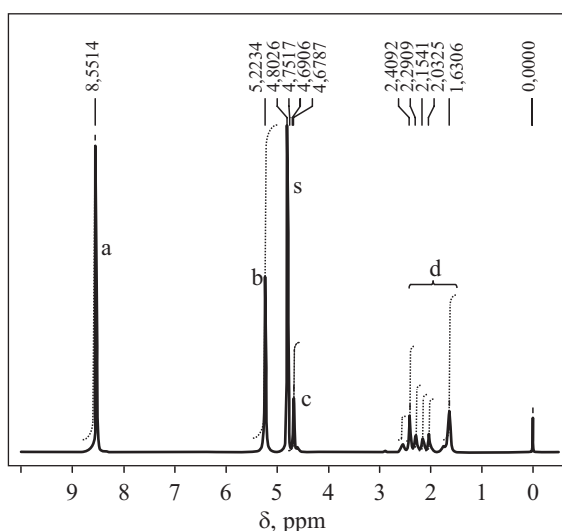
Rys. 1. Chromatogram destylatu wydzielającego się podczas syntezy: a) PETG z udziałem 20 % mol. PCT oraz b) PETG z udziałem 30 % mol. PCT

Fig. 1. The chromatogram of distillate formed during the synthesis of: a) PETG with 20 mol. % PCT and b) PETG with 30 mol. % PCT

proces polikondensacji. Reakcja polikondensacji z udziałem EG była wolniejsza, co stwierdzono na podstawie wolniejszego przyrostu lepkości układu (momentu obrotowego mieszadła) w ostatniej fazie syntezy.

Analiza chromatograficzna (GC) produktów ubocznych, odprowadzanych ze środowiska reakcji na drugim etapie syntezy (tj. polikondensacji), pozwoliła na dokładniejszą charakterystykę przebiegu syntezy (tabela 2). Głównym składnikiem odbieranej frakcji był glikol etylenowy. Jego udział wynosił od 88,6 % (PETG 20) do 96,4 % (PETG30). W składzie produktów ubocznych stwierdzono także obecność metanolu w ilości, odpowiednio, 9,3 % i 2,4 %, jak również śladową ilość tereftalanu dimetylu (0,2–0,35 %), którego bardzo łatwa sublimacja może wpływać na zmianę udziału w kopolimerze części pochodzącej od tereftalanu (TE). W obu próbkach zaobserwowano ponadto śladowe ilości DMT i CHDM. Łączna zawartość wszystkich zanalizowanych składników w badanej frakcji stanowi potwierdzenie, że obecność PCT nie wpływa na przebieg procesu polikondensacji z udziałem nanocząstek. Analiza ilościowa produktów ubocznych pozwoliła na ustalenie, że skład otrzymanego polimeru jest zgodny ze składem teoretycznym, obliczonym na podstawie stechiometrycznych ilości głównych składników (rys. 1).

Budowę chemiczną zsyntezowanego kopolimeru PETG30 potwierdzono również metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Rysunek 2 przedstawia widmo ^1H NMR kopolimeru PET-*co*-PCT z 30-proc. udziałem molowym PCT. Sygnał przy $\delta = 8,55$ ppm odpowiada protonom pierścienia benzenowego jednostki tereftalanu (pik a, 4H, dublet). Sygnał przy $\delta = 5,22$ ppm (pik b, 4H) pochodzi od grup metylenowych $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$. Sygnały w zakresie 2,41–1,63 ppm (pik d) odpowiadają protonom cykloalifatycznego łańcucha, potwierdzając tym samym obecność w otrzy-



Rys. 2. Widmo ^1H NMR PETG z udziałem 30 % mol. CHDM
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of PETG containing 30 mol. % CHDM

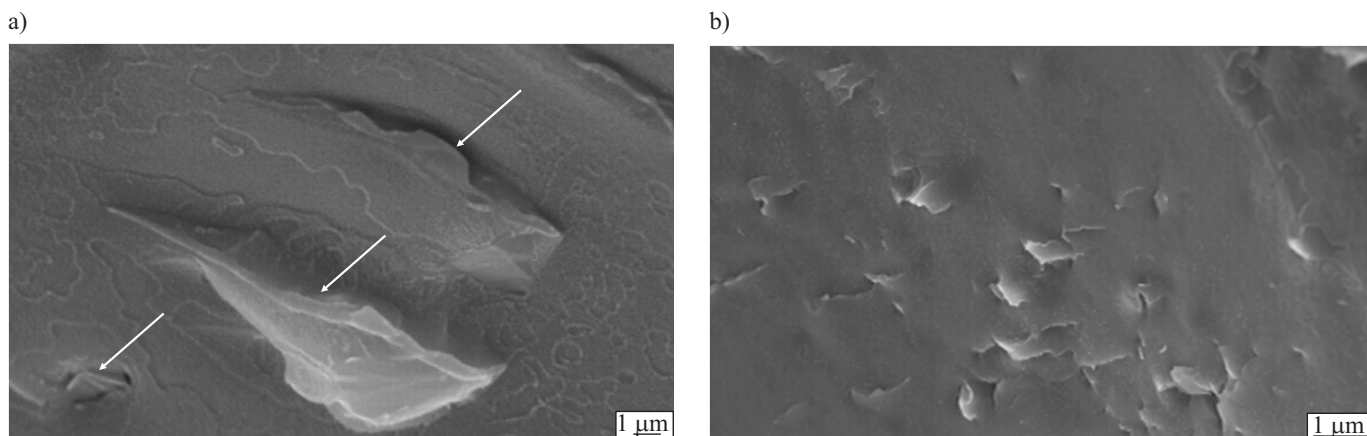
manym kopolimerze izomerów *cis-trans*, pochodzących od CHDM. Sygnały protonów związanych z atomami węgla, sąsiadujących z atomami tlenu w grupach CH_2-O w zakresie 4,67–4,75 ppm (pik c) pochodzą od jednostki 1,4-cykloheksanodimetanolu, a sygnał przy 4,80 ppm odpowiada protonom stosowanego rozpuszczalnika. Stosunek wielkości sygnałów Ia : Ib wskazuje, że rzeczywisty udział merów ET w kopolimerze wynosi 69,7 % mol. (w odniesieniu do 70 % mol. wprowadzonych do reaktora) i jest bliski obliczonemu na podstawie stosunku stechiometrycznego substratów wprowadzonych do reaktora.

Struktura fazowa i morfologia syntezowanych produktów

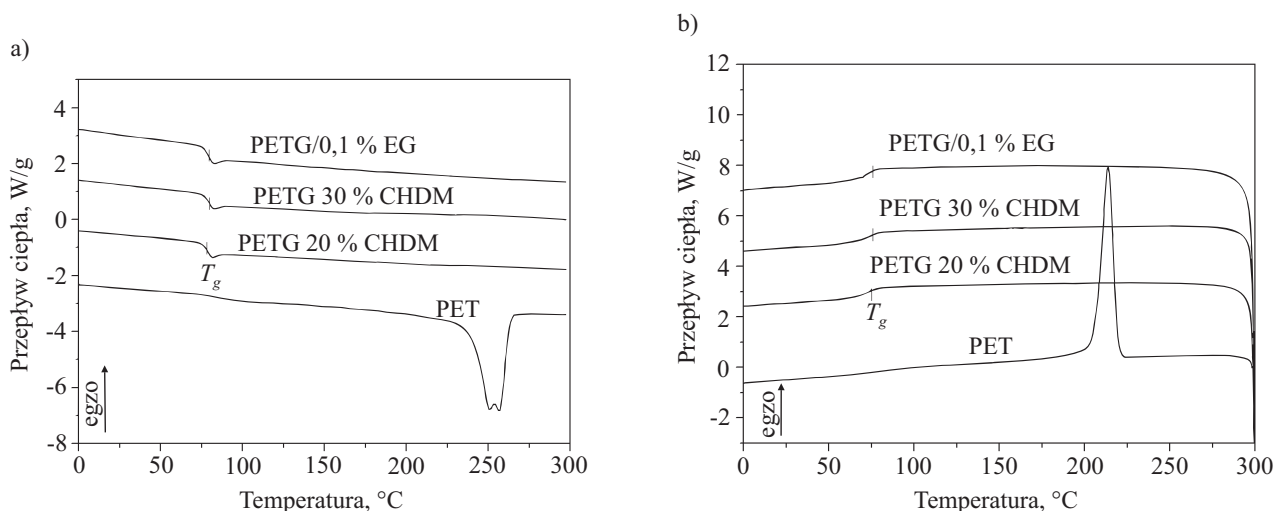
W przypadku nanokompozytu PETG/EG, nanopłytki grafenowe wprowadzono do kopolimeru PET-*ran*-PCT (PETG30) podczas jego syntezy w stanie stopionym. Otrzymany nanokompozyt zawierał 0,1 % mas. ekspandowanego grafitu. Zastosowany w tej pracy ekspandowany grafit (EG) uzyskano z utlenionego grafitu, dlatego też wynikiem ekspandowania są pojedyncze płaszczyzny grafenowe oraz (w większości) luźno złączone paczki grafenów. W osnowie polimerowej płaszczyzny grafenowe są luźno osadzone (rys. 3a). Oszacowana na podstawie zdjęć SEM maksymalna grubość paczek grafenowych wynosi ok. 200 nm, są to jednak jedynie przybliżone obliczenia, gdyż próbki, a więc i płytki osadzone w osnowie przed pomiarem napyłano złotem.

W wyniku dyspergowania węglowego nanonapełniacza w etanodiolu następowała dalsza eksfoliacja płaszczyzn grafenowych, efektywność procesu zależała jednak od sposobu i czasu prowadzenia procesu. Wykorzystanie sonikatora miało na celu rozbitcie istniejących aglomeratów nanopłytek ekspandowanego grafitu, a siły ścinające mieszadła szybkoobrotowego – dystrybucję nanocząstek w całej objętości etanodiolu. Na skutek intensywnego mieszania następował wzrost temperatury układu, co prowadziło do zmniejszenia jego lepkości i ułatwiało równomierne rozdysponowanie nanonapełniacza (rys. 3b). Czas mieszania ustalany był doświadczalnie, zgodnie z procedurą opisaną w [3]. Dalsze dyspergowanie, prowadzone przez 12–14 h w urządzeniu ultradźwiękowym małej mocy, pozwalało na uzyskanie znacznie lepszej eksfoliacji.

Wprowadzenie nanonapełniacza do osnowy polimeru semikrystalicznego może wpływać na jego krystalizację, gdyż rozłożone w osnowie polimerowej nanocząstki mogą wspomagać zarodkowanie i wzrost krystalitów. W przypadku badanego układu na bazie polimeru amorficznego, nie stwierdzono wpływu nanocząstek na przemiany fizyczne w kopolimerze PET-*ran*-PCT. Na termogramach DSC układu zawierającego zarówno 20, jak i 30 % mol. PCT nie zaobserwowano pików topnienia ani krystalizacji (rys. 4). W celu lepszego porównania przemian fazowych zachodzących w czystych kopolimerach



Rys. 3. Obrazy SEM nanokompozytu PETG/EG 0,1 % mas. w różnym powiększeniu: a) mniejszym, b) większym
Fig. 3. SEM micrographs of PETG/0.1 wt. % EG nanocomposite at a lower (a) and higher (b) magnification



Rys. 4. Termogramy DSC próbek: PETG o różnej zawartości PCT, PET oraz nanokompozytu PETG/EG w trakcie grzania (a) i chłodzenia (b)

Fig. 4. DSC thermograms of: PETG with various PCT contents, PET and PETG/EG nanocomposite during the heating (a) and cooling (b)

i nanokompozycie PETG/EG, na rys. 4 przedstawiono również przemiany semikrystalicznego PET. Przebieg krzywych DSC potwierdza, że cząstki ekspandowanego grafitu w przygotowanych kopolimerach nie stanowiły aktywnych centrów wzrostu krystalitów. Zaobserwowano zmiany temperatury zeszklenia (T_g) na poziomie 5–6 °C amorficznego układu na bazie PETG w stosunku do T_g semikrystalicznego PET (por. tabela 1).

PODSUMOWANIE

W reakcji syntezy kopolimerów PETG oraz PETG/EG metodą polikondensacji w stanie stopionym, w obecności wysoce efektywnego katalizatora germanowego — GeO_2 , otrzymano polimery o stosunkowo dużych masach molowych. Nie zaobserwowano wpływu dodatku ekspandowanego grafitu na polidispersyjność produktów syntezy. Analiza ilościowa produktów ubocznych

pozwoiliła na ustalenie, że skład otrzymanego polimeru jest zgodny ze składem teoretycznym, obliczonym na podstawie stechiometrycznych ilości głównych składników. Budowę chemiczną zsyntezowanego kopolimeru PETG30 potwierdzono metodą ^1H NMR. Wprowadzenie do PETG30 nanopłytek grafenowych nie wpłynęło na przemiany fizyczne w kopolimerze. Na krzywych DSC wytworzonych nanokompozytów nie zaobserwowano piku topnienia ani krystalizacji. Badania struktury uzyskanych materiałów potwierdziły skuteczność zastosowanej metody syntezy ze względu na jednorodność rozkładu fazy rozproszonej. Badania nad nanokompozytami PETG30/EG będą kontynuowane w celu ustalenia progu perkolacji i porównania z właściwościami przewodzących nanokompozytów PET/EG [8].

Pracę wykonano w ramach projektu międzynarodowego MNT ERA-NET 2012 oraz projektu wewnętrznego ZUT.

LITERATURA

1. Tsutsumi N., Nagata M. w: „Polymeric materials encyclopedia” (red. Salamone J. C.), Boca Raton, FL: CRC, 1996. str. 6110–6114.
2. Matsuda H., Nagasaka B., Asakura T.: *Polymer* 2003, **44**, 4681.
3. Scheirs J., Long T. E.: „Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters”, John Wiley & Sons Ltd., England 2003.
4. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Spitalsky Z., Mosnacek J., Roslaniec Z.: *Chemik* 2012, **66** (1), 21.
5. Hernández J. J., García-Gutiérrez M. C., Nogales A., Rueda D. R., Kwiatkowska M., Szymczyk A., Roslaniec Z., Conchoso A., Guinea I., Ezquerro T. A.: *Compos. Sci. Technol.* 2009, **69**, 867.
6. Gómez-del Río T., Poza P., Rodríguez J., García-Gutiérrez M. C., Hernández J. J., Ezquerro T. A.: *Compos. Sci. Technol.* 2010, **70**, 284.
7. Thiele U.: *Int. J. Polym. Mater.* 2001, **50**, 387.
8. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Spitalsky Z., Soccio M., Mosnacek J., Ezquerro T. A., Roslaniec Z.: *J. Polym. Sci. Part. B.* 2012, **50**, 1645.
9. Kalaitzidou K., Fukushima H., Askeland F., Drzal L. T.: *J. Mater. Sci.* 2008, **43**, 2895.
10. Banerjee P., Mandal B. M.: *Macromolecules* 1995, **28**, 3940.
11. Jing X., Zhao W., Lan L.: *J. Mater. Sci. Lett.* 2000, **19**, 377.
12. Bigg D. M.: *Adv. Polym. Tech.* 1984, **4**, 255.
13. Gokturk H. S., Fiske T. J., Kalyon D. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **50**, 189.
14. Fiske T. J., Gokturk H. S., Kalyon D. M.: *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 5551.
15. Shen J. W., Chen X. M., Huang W. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 1864.
16. Heiser J. A., King J. A., Konell J. P., Sutter L. L.: *Adv. Polym. Tech.* 2004, **23**, 135.
17. Chen G. H., Wu D. J., Weng W. G., Yan W. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 2506.
18. Chodak I., Omastova M., Pionteck J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 1903.
19. Kwiatkowska M., Broza G., Męćfel J., Sterzyński T., Roslaniec Z.: *Composites* 2005, **5** (2), 99.
20. Szymczyk A., Roslaniec Z., Zenker M., García-Gutiérrez M. C., Hernández J. J., Rueda D. R., Nogales A., Ezquerro T. A.: *eXPRESS Polym. Lett.* 2011, **5**, 977.
21. Szymczyk A., Roslaniec Z.: *Polimery* 2012, **57**, 57.

Otrzymano 2 VIII 2012 r.

XIPS 2013

IX International Conference on X-RAY INVESTIGATIONS OF POLYMER STRUCTURE Zakopane, Poland, 3–6 December 2013

Organized by: University of Bielsko-Biala and Catholic University of Leuven in collaboration with the Committee on Materials Science of the Polish Academy of Sciences.

The conference will feature a wide range of topics, including:

- X-ray and neutron scattering techniques, X-ray imaging, IR and NMR spectroscopy in studies of polymers and their composites, colloids, porous media, membranes, surfactants and biomaterials
- Development of methods and techniques in the X-ray studies of soft matter
- Software and data bases for soft matter structure investigations
- Analysis of the X-ray and neutron scattering data and modeling of material structure
- Morphology and thermal behavior of polymer materials

The collegial atmosphere of this Conference, with programmed sessions as well as opportunities for informal gatherings in the afternoons and evenings, provides an avenue for scientists from different disciplines to brainstorm and promotes cross-disciplinary collaborations in the various research areas. Contributed presentations in lecture or poster format are invited in all areas consistent with the conference themes and the overall subject area of the Conference.

The conference language is English.

Conference fee: after 15 September 2013 – 400 €

– accompanying person: 300 €

Venue: Zakopane, Dolina Białego Complex Lodging

Contact: Monika Basiura-Cembala: mbasiura@ath.bielsko.pl, tel. (+48 33) 82-79-151, fax (+48 33) 82-79-100

www.xips2013.ath.bielsko.pl