

Bogumiła Kumanek
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
Dziedzina nauk chemicznych
Dyscyplina naukowa: chemia

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt: *"Kompozyty polimerowe z napełniaczami antracytowymi o różnym stopniu uporządkowania struktury"*

Celem pracy doktorskiej było określenie możliwości wykorzystania naturalnych materiałów węglowych: antracytu surowego oraz antracytów po modyfikacji termicznej lub chemicznej, w roli napełniaczy kompozytów epoksydowych. Wymagało to ustalenia relacji pomiędzy stopniem uporządkowania płaszczyzn grafenowych napełniaczy antracytowych, począwszy od struktury turbostratycznej do struktury grafitopodobnej, a morfologią i właściwościami końcowymi kompozytów epoksydowo-węglowych.

W ramach pracy otrzymano serię napełniaczy antracytowych wygrzewanych w temperaturze 1400, 1700 oraz 2000 °C i wywodzących się z jednego prekursora – antracytu Swierdłowskiego. Dla otrzymanych materiałów antracytowych przeprowadzono badania morfologiczne i strukturalne za pomocą mikroskopii optycznej i SEM, spektroskopii Ramana i FT-IR oraz wykonano analizę składu pierwiastkowego. Stwierdzono, że uporządkowanie rośnie z temperaturą procesu, a w temperaturze 2000°C struktura antracytu jest zbliżona do grafitowej. Modyfikowany termicznie antracyt (w 2000°C) o strukturze grafitopodobnej poddano utlenieniu zmodyfikowaną metodą Hummersona, a następnie redukcji połączonej z ekspandacją termiczną (1000°C). Miało to na celu osłabienie oddziaływań międzypłaszczyznowych i znaczne zwiększenie odległości między warstwami grafenowymi. Dla zredukowanego i zekspandowanego tlenku antracytu przeprowadzono badania morfologiczne i strukturalne za pomocą mikroskopii SEM oraz spektroskopii FT-IR, Ramana i XPS.

Procesowi utleniania i redukcji połączonej z ekspandacją poddano także grafit. Procedura była identyczna jak dla antracytu. Wykazano, że zredukowany tlenek antracytu cechuje się mniejszą podatnością na utlenianie, a rozprężanie zinterkalowanych w procesie utleniania warstw grafenowych zachodzi w mniejszym stopniu niż w zredukowanym tlenku grafitu. Jednakże, po utlenieniu i redukcji, warstwy grafenowe w zredukowanym tlenku antracytu

wykazują większe uporządkowanie i są mniej chaotycznie zorientowane niż w zredukowanym tlenku grafitu.

Antracyty po obróbce termicznej oraz zredukowany tlenek antracytu posłużyły jako napełniacze do otrzymania kompozytów epoksydowych. W przypadku napełniaczy modyfikowanych wyłącznie termicznie otrzymano kompozyty z 5, 10 i 20% wag. napełniacza. Zredukowany tlenek antracytu wykorzystano do przygotowania kompozytu z zawartością jedynie 0,5% wag. napełniacza. Badania te pozwoliły na porównanie wpływu stopnia uporządkowania struktury wewnętrznej napełniaczy antracytowych na właściwości kompozytu. Równolegle przygotowano i scharakteryzowano kompozyty z grafitem oraz zredukowanym tlenkiem grafitu o tych samych zawartościach napełniacza, co dla kompozytu z napełniaczem antracytowym. Określenie różnic strukturalnych pomiędzy napełniaczami antracytowymi i grafitowymi jest istotne dla oceny możliwości praktycznego wykorzystania antracytów, jako alternatywnego surowca do otrzymywania napełniaczy węglowych dla kompozytów polimerowych.

Morfologię otrzymanych kompozytów zbadano za pomocą mikroskopii SEM, co pomogło w określeniu charakteru oddziaływań międzyfazowych żywica epoksydowa–napełniacz. Metodą DSC określono wpływ napełniacza na proces sieciowania matrycy epoksydowej. Właściwości lepkosprężyste otrzymanych kompozytów zbadano za pomocą metody DMTA. Zbadano wytrzymałość termiczną i mechaniczną otrzymanych kompozytów.

Przeprowadzone prace wykazały, że napełniacze antracytowe po obróbce termicznej w 1400 i 1700 °C przyspieszają nieznacznie reakcje sieciowania, co wynika z obecności tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni ziaren napełniacza. Takiego wpływu nie zaobserwowano dla antracytu modyfikowanego termicznie w 2000°C i dla grafitu. Rozproszone cząstki napełniaczy antracytowych, niezależnie od stopnia uporządkowania płaszczyzn węglowych, jak również cząstki grafitu, wykazują dobrą adhezję do matrycy polimerowej. Z obserwacji przelomu kompozytu wynika, że ziarna napełniacza silnie osadzone w ciągłej fazie polimerowej nie ulegają wrywaniu z matrycy polimerowej podczas uszkodzenia. Cząstki termicznie zmodyfikowanych antracytów w postaci stosów płaszczyzn grafenowych wykazują równomierną dyspersję oraz znaczną adhezję do matrycy polimerowej. Morfologia otrzymanych kompozytów odzwierciedla charakter oddziaływań napełniaczy z matrycą, który wpływa na wytrzymałość mechaniczną oraz właściwości lepkosprężystych i termiczne

kompozytów Badania lepkosprężyste kompozytów pozwalają na stwierdzenie, że wraz ze wzrostem uporządkowania płaszczyzn grafenowych w napełniaczu antracytowym znacznie wzrasta moduł zachowawczy kompozytów, który osiąga najwyższe wartości dla kompozytów z napełniaczem antracytowym modyfikowanym termicznie w 2000°C. Struktura wewnętrzna napełniacza ma także wpływ na współczynnik stratności mechanicznej.

Utlenienie, a następnie termiczna redukcja połączona z ekspandacją antracytu modyfikowanego w 2000°C, umożliwiły otrzymanie nanonapełniacza o znacznie większych odległościach międzypłaszczyznowych i wyraźnej separacji płaszczyzn węglowych w porównaniu do materiału niesfunkcjonalizowanego. Zastosowanie tego materiału w ilości jedynie 0,5% wag. jako napełniacza matrycy epoksydowej pozwoliło otrzymać kompozyt o bardzo dobrych właściwościach termomechanicznych, zbliżonych do właściwości kompozytu ze zredukowanym tlenkiem grafitu otrzymanym w taki sam sposób. Porównanie właściwości kompozytów ze zredukowanym tlenkiem antracytu z kompozytami zawierającymi napełniacze antracytowe po modyfikacji termicznej pokazuje, że znacznie mniejsze ilości sfunkcjonalizowanego napełniacza węglowego mogą wystarczyć do uzyskania kompozytów o równie korzystnych właściwościach.

Przedstawione w pracy wyniki badań kompozytów epoksydowych z napełniaczami antracytowymi o różnej strukturze dowodzą, że odpowiednio przygotowane materiały antracytowe mogą zostać wykorzystane jako naturalny napełniacz matrycy polimerowej poprawiający kluczowe właściwości termomechaniczne kompozytów, w porównaniu z czystą matrycą epoksydową. Antracyt o strukturze grafitopodobnej poddany dodatkowo utlenieniu i redukcji termicznej połączonej z ekspandacją może natomiast zastąpić inne nanonapełniacze węglowe.

Bogumiła Kucurek