



Kompozyty polimerowe wzmocniane nanocząsteczkami bizmutu

B. Pękała^a, W. Matysiak^a, T. Tański^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: wiktoria.matysiak@polsl.pl

Streszczenie: Celem prezentowanej pracy była analiza wpływu stężenia fazy wzmocniającej, w postaci nanocząstek tlenku bizmutu na strukturę, morfologię oraz własności optyczne cienkich kompozytowych warstw o osnowie z poliakrylonitrylu (PAN) otrzymywanych metodą spin-coatingu. W celu otrzymania nanomateriałów kompozytowych zastosowano 10% roztwór polimerowy na bazie PAN i dimetyloformamidu (DMF) zawierający nanocząstki Bi_2O_3 o stężeniu masowym względem masy polimeru, wynoszącym odpowiednio: 4, 8 i 12%.

Abstract: The aim of this study were to present influence of mass concentration of reinforce phase on structure and optical properties of obtained composite thin films with a polymer matrix reinforced by Bi_2O_3 nanoparticles produce by spin-coating method. To produce composite materials was used 10% wt. polymer solutions of polyacrylonitrile (PAN) and N, N - Dimethyloformamide (DMF) containing nanoparticles with mass concentration ratio of sequentially: 0, 4, 8, 12%.

Słowa kluczowe: poliakrylonitryl (PAN), nanocząstki tlenku bizmutu (Bi_2O_3), metoda powlekania wirowego, cienkie powłoki, właściwości optyczne.

1. WSTĘP

W ostatnich latach temat kompozytów polimerowych wzmocnianych nanocząsteczkami zdecydowanie przyciągnął zainteresowanie wielu naukowców. Przyczyną badań na temat tych materiałów są ich hybrydowe własności pochodzące z kilku składników. Materiały te wykazują unikalne i niepowtarzalne własności optyczne, elektryczne, mechaniczne i termiczne. Ulepszenia te są spowodowane dzięki obecności nanocząsteczek. Zaletą nanocząstek aplikowanych jako dodatki do polimerów jest przede wszystkim fakt, że w porównaniu z tradycyjnymi dodatkami wymagania dotyczące obciążenia są dość niskie. Mikroskopijne cząsteczki stosowane jako środki wzmocniające rozpraszają światło, zmniejszając przepuszczalność światła i przejrzystość optyczną. Odkrycie związków i własności materiału

polimerowego wzmacnianego nanocząstkami staje się wyzwaniem i nową granicą w dziedzinie nauki [8, 15]

Nanokompozyty z matrycą polimerową (PNC) to obecnie klasa materiałów, która wskazuje na rosnącą liczbę zastosowań, takich jak: medycyna, produkcja molekularna, bioinżynieria, czy też zdrowie. Sporo doniesień naukowych jak i wkład w nanonaukę i nanotechnologię koncentruje się na elementarnych rozważaniach dotyczących nieorganicznych własności nanocząstek, podstawowych uwag dotyczących syntezy i wyzwań związanych z przetwarzaniem własności funkcjonalnych i zastosowań kompozytów nanocząstek polimerowych [1-5].

Owe hybrydowe organiczno-nieorganiczne nanostruktury umożliwiają połączenie własności elektrycznych półprzewodnikowych polimerów organicznych z optycznymi własnościami nieorganicznymi nanocząstek. Kompozyty te są również badane ze względu na ich unikalne zastosowania magnetyczne, mechaniczne, katalizy, elektrochemiczne, elektryczne, termiczne i biomedyczne. Dodatkowo, kompozyty z matrycą polimerową są szeroko badane pod kątem dostosowywania własności fizycznych za pomocą różnych rodzajów wzmocnień [3, 6].

Głównie w przypadku zastosowania nanometrycznych wypełniaczy o odpowiednim rozmiarze, kształcie, powierzchni właściwej i chemicznej własności cząstek, można zmodyfikować własności matrycy polimerowej, najczęściej takie jak: przewodnictwo elektryczne i cieplne, zachowanie faz polimerowych jak i stabilność termiczna, własności mechaniczne, takie jak sztywność, moduł Younga, zużycie, zmęczenie, ognioodporność [7- 8].

Potwierdzono również, że nawet zawartość mniej niż 10% nanomateriałów nieorganicznych stosowanych jako wzmocnienie powoduje znaczny wzrost własności w porównaniu do tych uzyskanych przy użyciu wypełniacza w makroskali [8].

Organiczne i nieorganiczne nanostrukturalne pochłaniacze światła UV lub fotostabilizatory, takie jak tlenek cynku, tlenek ceru, dwutlenek tytanu i tlenek żelaza są intensywnie stosowane w przemyśle powłokowym, aby zminimalizować wpływ światła słonecznego w przypadku użytkowania danej struktury na zewnątrz [9, 10].

Nanokompozyty o wysokim współczynniku refrakcji mogą być przyciągane przez hermetyzację diod elektroluminescencyjnych (LED). Również nanokompozyty ze zbrojeniem półprzewodnikowym są jednym z najbardziej obiecujących materiałów w fotokatalizatorach [10-13].

Natomiast tlenek bizmutu Bi_2O_3 ze względu na jego wysoki współczynnik załamania, przenikalność dielektryczną, wyraźne fotoprzewodnictwo i fotoluminescencyjność jest silnie rozwinięty w wielu obszarach, takich jak fotoanaliza, technologia czujników, powłoki optyczne i materiały elektrochromowe [9-12].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały

Do wytworzenia materiału kompozytowego użyto 10% roztworu polimerowego poliakrylonitrylu, nazywanego także skrótowym terminem PAN oraz dimetyloformamidu (określanego również jako DFM) zawierającego nanocząsteczki w następujących stosunkach masowych: 4%, 8% oraz 12%. Morfologię, strukturę jak i skład chemiczny otrzymanych cienkich warstw określono na podstawie obrazów topografii powierzchni wykonanych za pomocą mikroskopii sił atomowych (atomic force microscope - AFM) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (scanning electron microscope - SEM) z użyciem detektorów EDX

i QBSD. Do analizy właściwości optycznych wykorzystano spektrometrię UV-Visible (UV-Vis). Natomiast szerokość pasma wzbronionego została określona na podstawie widm absorpcyjnych promieniowania (UV-Vis).

2.2. Metodyka badań

Do przygotowania roztworów użyto: poliakrylonitrylu (PAN, czystość materiału 99%), dimetyloformamidu (DMF, czystość materiału 99,8%), nanocząstki tlenku bizmutu (Bi_2O_3 , czystość materiału 99%). Wszystkie materiały zostały dostarczone przez Sigma Aldrich.

Podstawę dla wszystkich mieszanin stanowił 10% roztwór polimerowy poliakrylonitrylu do którego dodawano fazę wzmacniającą w postaci nanocząstek ceramicznych Bi_2O_3 w następujących proporcjach: 0%, 4%, 8%, 12% masowo względem czystego polimeru PAN. Odmierzone ilości nanocząstek dodawano do rozpuszczalnika w celu rozbicia aglomeratów fazy wzmacniającej. Następnie przygotowane mieszaniny poddawane były procesowi sonikacji przez okres 30 min. Do następnego etapu należało przygotowanie mieszanin rozpuszczalnika z nanocząstkami - dodawany został polimer (PAN) w ilości pozwalającej na otrzymanie roztworów o 10% stężeniu polimeru wraz z fazą wzmacniającą względem dimetyloformamidu (N). Do kolejnego etapu należało poddanie mieszaniny zawierającej rozpuszczalnik, fazę wzmacniającą oraz polimer procesowi mieszania na mieszadłach magnetycznych przez czas 24 godzin. W efekcie końcowym otrzymano łącznie cztery roztwory stanowiące dwie grupy:

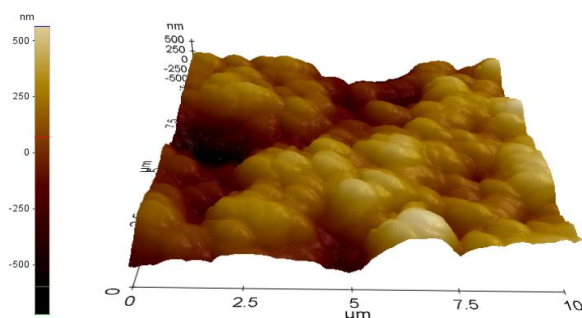
- 10% roztwór PAN/DMF,
- 10% roztwory PAN/nanocząstki Bi_2O_3 /DMF przy czym stężenie nanocząsteczek względem polimeru wynosiło odpowiednio 4, 8 i 12%.

Wykorzystując przygotowane roztwory oraz metodę powlekania wirowego (spin coating method) o stałych parametrach procesowych, do których należały: szybkość obrotowa (4000 obr/min), czas nakładania roztworu to: 1[ml] w trakcie 45[sek] zostały wytworzone cienkie warstwy polimerowe i kompozytowe, które nakładane były na specjalnie przygotowane podłoża szklane.

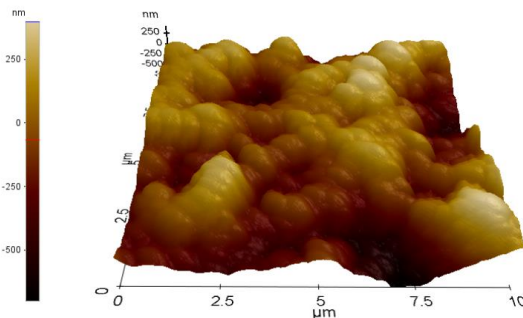
3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1 Wyniki badań topografii powierzchni, struktury oraz składu chemicznego z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM)

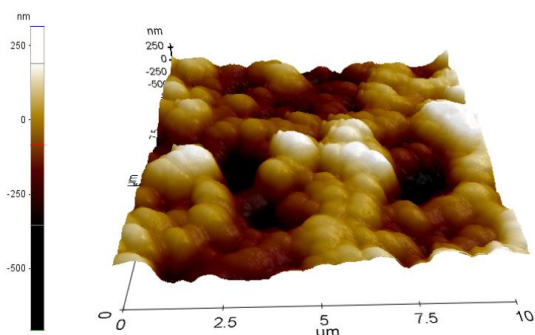
Stężenie masowe w roztworze i rodzaj fazy wzmacniającej ma znaczący wpływ na morfologię powierzchni cienkich warstw kompozytowych PAN z dodatkiem nanocząstek ceramicznych Bi_2O_3 . Wraz ze wzrostem stężenia masowego Bi_2O_3 zauważono wzrost porowatości cienkich warstw kompozytowych w porównaniu do warstwy czystego polimeru PAN.



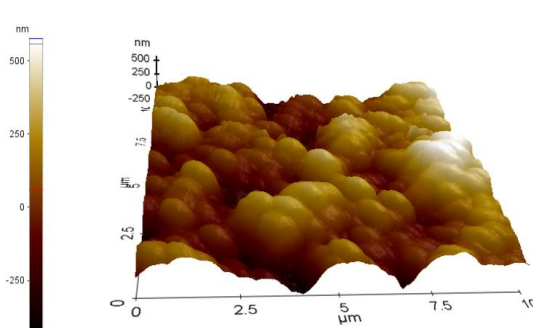
Rys. 1 Struktura czystego polimeru PAN
Figure 1. Pure PAN layer



Rys. 2 Polimer o 4% udziale masowym Bi_2O_3
Figure 2. PAN/4% Bi_2O_3 nanoparticles layer



Rys.3 Polimer o 8% udziale masowym Bi_2O_3
Figure 3. PAN/8% Bi_2O_3 nanoparticles layer

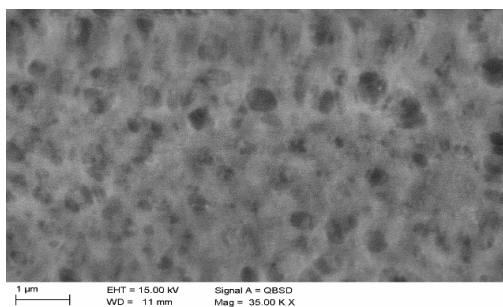


Rys. 4 Polimer o 12% udziale masowym Bi_2O_3
Figure 4. PAN/12% Bi_2O_3 nanoparticles layer

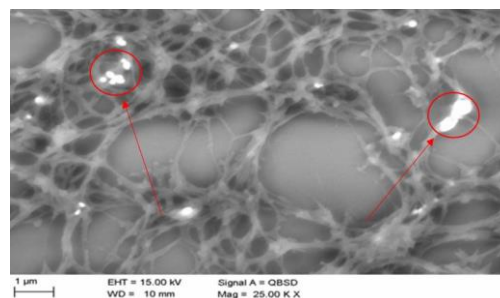
Analiza morfologii powierzchni przeprowadzona mikroskopem AFM wykazała wysoki wzrost porowatości materiału wzmacnianego nanocząsteczkami Bi_2O_3 o udziale masowym 4 %, 8 %, i 12 % (Rys. 2-4) w odniesieniu do warstwy z czystego polimeru PAN (Rys. 1).

3.2 Wyniki badań topografii powierzchni, struktury oraz składu chemicznego z użyciem skaningowego mikroskopu sił elektronowych (SEM)

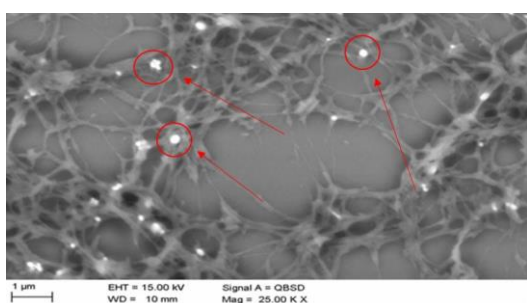
Analiza skaningowym mikroskopem elektronowym z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych potwierdziła równomierne rozmieszczenie fazy wzmacniającej w całej objętości warstw kompozytowych co świadczy o dobrze dobranych parametrach procesu sonikacji podczas przygotowania roztworów polimerowych.



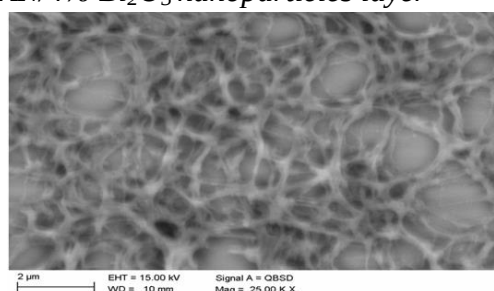
Rys. 5 Zdjęcie z mikroskopu SEM – PAN
Figure 5. Image from the SEM microscope - Pure PAN layer



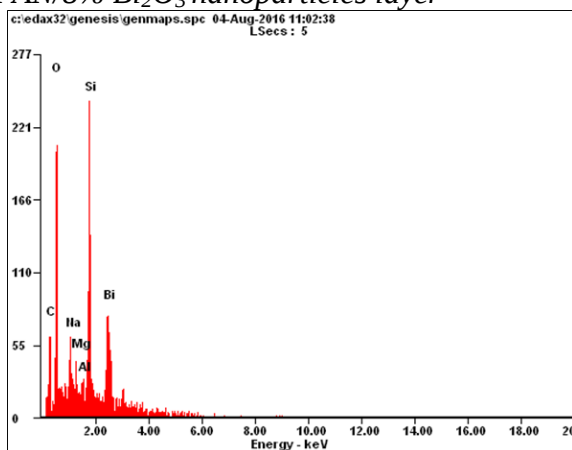
Rys. 6 Zdjęcie z mikroskopu SEM – struktura materiału PAN z dodatkiem 4% Bi_2O_3
Figure 6. Image from the SEM microscope - PAN/4% Bi_2O_3 nanoparticles layer



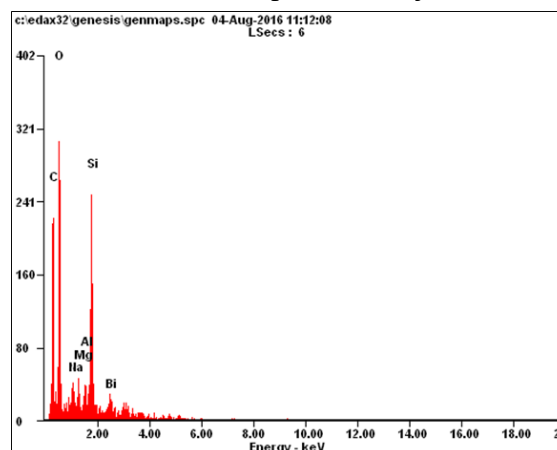
Rys. 7 Zdjęcie z mikroskopu SEM – struktura materiału PAN z dodatkiem 8% Bi_2O_3
Figure 7. Image from the SEM microscope - PAN/8% Bi_2O_3 nanoparticles layer



Rys. 8 Zdjęcie z mikroskopu SEM – struktura materiału PAN z dodatkiem 12% Bi_2O_3
Figure 8. Image from the SEM microscope - PAN/12% Bi_2O_3 nanoparticles layer



Rys. 9 Piki zarejestrowane dla 4% Bi_2O_3
Figure 9. The results of the analysis - PAN/4% Bi_2O_3 nanoparticles layer



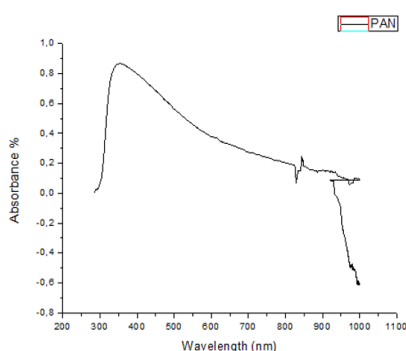
Rys. 10 Piki zarejestrowane dla 8% Bi_2O_3
Figure 10. The results of the analysis - PAN/8% Bi_2O_3 nanoparticles layer

Na przedstawionych Rys. 5-8, dzięki zastosowaniu widm EDS został potwierdzony skład chemiczny badanych materiałów kompozytowych. Zarejestrowane piki z Rys. 9-10 świadczą o zawartości nanocząstek fazy wzmocniającej. Dodatkowo dzięki analizie obrazów SEM zostało potwierdzone zjawisko wzrostu liczby porów. Białe punkty zaznaczone na Rys. 6 i 7

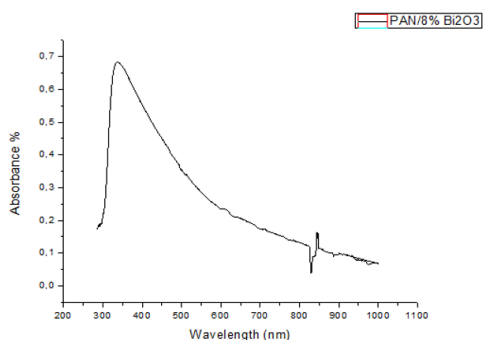
czerwonym kolorem to rozproszone nanocząstki, czyli tak zwane defekty struktury świadczące o porowatości badanego materiału.

3.3. Wyniki badań analizy własności optycznych

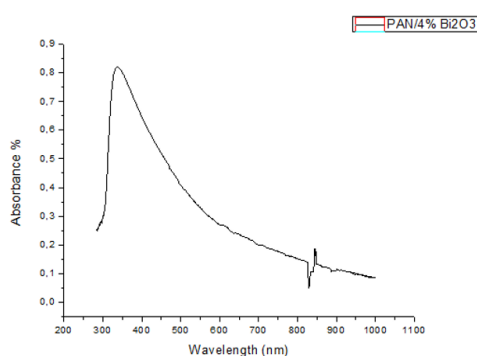
Za pomocą analizy spektrometrycznej UV-Vis dokonano oceny wpływu rodzaju zastosowanej fazy wzmacniającej oraz jej udziału masowego na własności optyczne wytworzonych cienkich warstw czystego polimeru PAN oraz kompozytowych z dodatkiem Bi_2O_3 . W przypadku analizy widma zarejestrowanego dla cienkiej warstwy czystego poliakrylonitrylu PAN (Rys.11) zaobserwowano silną absorpcję promieniowania w zakresie bliskiego ultrafioletu, przy czym maksimum absorpcyjne przypada dla fal elektromagnetycznych o długości 356 [nm].



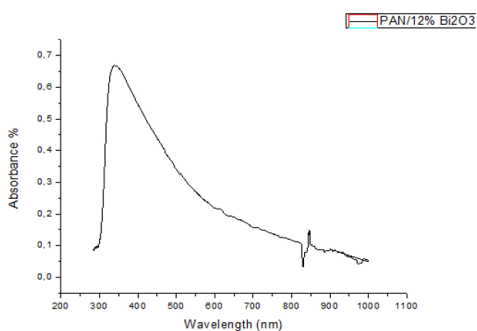
Rys. 11 Analiza czystego polimeru PAN badanego za pomocą spektrometru UV/VIS
Figure 11. Pure PAN layer - Wavelength from UV-Visible spectroscopy



Rys. 13 Analiza polimeru PAN z dodatkiem 8% Bi_2O_3 badanego za pomocą spektrometru UV/VIS
Figure 13. PAN/8% Bi_2O_3 nanoparticles layer - Wavelength from UV-Visible spectroscopy



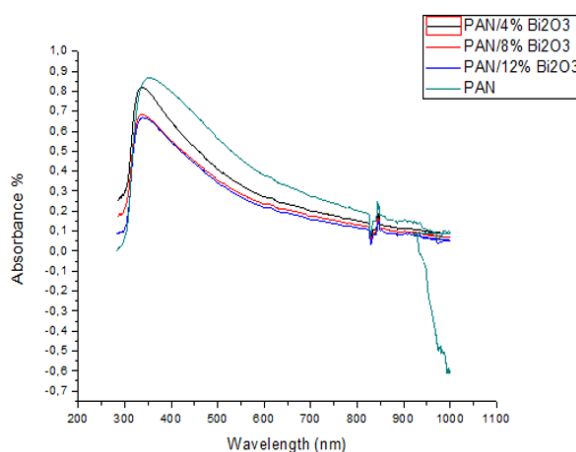
Rys. 12 Analiza polimeru PAN z dodatkiem 4% Bi_2O_3 badanego za pomocą spektrometru UV/VIS
Figure 12. PAN/4% Bi_2O_3 nanoparticles layer - Wavelength from UV-Visible spectroscopy



Rys. 14 Analiza polimeru PAN z dodatkiem 12% Bi_2O_3 badanego za pomocą spektrometru UV/VIS
Figure 14. PAN/12% Bi_2O_3 nanoparticles layer - Wavelength from UV-Visible spectroscopy

Dzięki użyciu nanocząstek tlenku bizmutu w formie nanowypełniacza dla cienkich warstw kompozytowych PAN spowodowało otrzymanie materiałów kompozytowych charakteryzujących się współczynnikami absorpcji z przedziału 0.67 – 0,8. Wraz ze wzrostem stężenia masowego nanocząstek Bi_2O_3 absorpcja wytworzonych warstw kompozytowych PAN/ Bi_2O_3 wynosiła kolejno od wartości 0.8 dla 4% stężenia fazy wzmacniającej (Rys. 12), przez 0.68 dla 8% (Rys. 13), aż do wartości 0.67 dla 12% Bi_2O_3 (Rys. 14).

Analiza wszystkich czterech badanych materiałów za pomocą spektrometru UV/VIS przedstawiona została na Rys. 15. Ponadto, zaobserwowano nieznaczny efekt batochromowy, który polega na przesunięciu maksimum absorpcyjnego w kierunku fal o mniejszej energii. Spowodowane jest to wzrostem udziału masowego nanocząstek Bi_2O_3 w osnowie z poliakrylonitrylu. W wyniku czego maksimum absorpcyjne dla 4% stężenia masowego fazy wzmacniającej przypadające dla fal o długości 337 [nm], ulegało przesunięciu o 1 [nm] w kierunku fal o większej długości co każdy, 4% wzrost stężenia masowego nanocząstek. Duża zbieżność wyników otrzymanych dla cienkich warstw kompozytowych PAN wzmacnianych nanoproszkiem Bi_2O_3 spowodowana jest prawdopodobnie morfologią zastosowanych cząstek oraz ich dyspersją w objętości kompozytu.



Rys. 15 Analiza wszystkich czterech badanych materiałów za pomocą spektrometru UV/VIS
Figure 15. Analysis of four investigate wavelength from UV-Visible spectroscopy on one graph

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem przeprowadzonych badań było przedstawienie wpływu koncentracji masy fazy wzmacniającej na strukturę i właściwości optyczne otrzymanego kompozytu cienkich warstw z matrycą polimerową wzmocnioną nanocząstkami Bi_2O_3 .

Nanocząstki te zostały wytworzone za pomocą metody spin-coating method. Dzięki dokonaniu przeglądu literaturowego oraz nabytej wiedzy teoretycznej przygotowane zostały preparaty do badań, które następnie zostały przebadane w elektronowym mikroskopie skaningowym z użyciem detektorów EDX i QBSD, mikroskopie sił atomowych (AFM) oraz za pomocą spektrometru UV-Vis przeprowadzona została analiza własności optycznych.

Nanokompozyty z matrycą polimerową (PNC) są materiałami o wymiarach geometrycznych struktur poniżej 100 [nm]. Oczekiwano, że zastosowanie Bi_2O_3 jako składnika zapewni nanokompozytowe własności optyczne, takie jak absorpcja.

Badania topografii powierzchni wytworzonych cienkich warstw polimerowych PAN oraz kompozytowych PAN wzmocnianych nanocząstkami ceramicznymi, przeprowadzone na podstawie obrazów otrzymanych przy wykorzystaniu mikroskopu sił atomowych, wykazały znaczący wpływ zastosowanego rodzaju fazy wzmocniającej jak i jej stężenia masowego w roztworze na morfologię powierzchni badanych nanomateriałów.

Stosując metodę spin-coatingu otrzymano cienkie warstwy polimerowe PAN oraz kompozytowe PAN wzmocniane nanocząstkami Bi_2O_3 . Przeprowadzone badania morfologii oraz struktury powierzchni wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia masowego stosowanej fazy wzmocniającej od 4% do 12% zaobserwowano wzrost porowatości powierzchni wytwarzanych powłok. Ponadto zawartość nanocząstek powoduje zmiany w morfologii powierzchni, co jest ważnym parametrem cienkich warstw w potencjalnych zastosowaniach. Własności folii zależą nie tylko od użytych poszczególnych składników, ale również od morfologii i własności międzyfazowych.

LITERATURA

1. Fakty o tworzywach sztucznych 2010 Analiza produkcji, zapotrzebowania i odzyskiwania tworzyw sztucznych w Europie w roku 2009, Tworzywa Sztuczne Materiał XXI wieku, 2009
2. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Raport-o-tworzywach-swiatowa-produkcja-i-zapotrzebowanie-2223> - Tekst powstał na podstawie materiałów Fundacji
3. Nemade, K. R., & Waghuley, S. A. (2013). Gas Sensing Mechanism of Metal Oxide Doped PANi Composites. *Journal of Materials Science and Engineering. B*, 3(5B), 310
4. R.F. Gibson, A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures, *Composite Structures* 92:12 (2010) 2793-2810
5. Di Luccio, T., Piscopiello, E., Laera, A. M., & Antisari, M. V. (2007). Structural studies of thin films of semiconducting nanoparticles in polymer matrices. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5), 1372-1376.
6. *PlasticsEurope Polska, Raport o tworzywach: światowa produkcja i zapotrzebowanie, 2008-12-16*
7. Yang, S. H., Nguyen, T. P., Le Rendu, P., & Hsu, C. S. (2005). Optical and electrical properties of PPV/SiO₂ and PPV/TiO₂ composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4), 509-513.
8. Zhu, X., Wang, J., Nguyen, D., Thomas, J., Norwood, R. A., & Peyghambarian, N. (2012). Linear and nonlinear optical properties of Co₃O₄ nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films. *Optical materials express*, 2(1), 103-110.
9. Loh, K. J., & Chang, D. (2011). Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *Journal of Materials Science*, 46(1), 228-237
10. Chung, P. T., Yang, C. T., Wang, S. H., Chen, C. W., Chiang, A. S., & Liu, C. Y. (2012). ZrO₂/epoxy nanocomposite for LED encapsulation. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2), 868-876
11. Hou, Y., Li, X., Zou, X., Quan, X., & Chen, G. (2008). Photoelectrocatalytic activity of a Cu₂O-loaded self-organized highly oriented TiO₂ nanotube array electrode for 4-chlorophenol degradation. *Environmental science & technology*, 43(3), 858-863

12. Zhao, X., Liu, H., & Qu, J. (2011). Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at Bi₂O₃/TiO₂ nanotube array electrode. *Applied Surface Science*, 257(10), 4621-4624
13. Matysiak, W., Tański, T., & Zaborowska, M. (2017). Analysis of the Optical Properties of PVP/ZnO Composite Nanofibers. In *Properties and Characterization of Modern Materials* (pp. 43-49). Springer Singapore
14. <https://www.sigmaaldrich.com>
15. Properties of polymer–nanoparticle composites, Gudrun Schmidt*, Matthew M. Malwitz, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 103–108-Elsevier, USA 2003