

JOANNA PAGACZ, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI\*

KOMPOZYTY POLI(OKSYETYLENO)  
GLIKOL/NANORURKI WĘGŁOWE OTRZYMYWANE  
METODĄ ROZPUSZCZALNIKOWĄ  
– BADANIA STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNYCH

POLY(ETHYLENE GLYCOL)/CARBON NANOTUBES  
PREPARED BY SOLUTION BLENDING – STRUCTURE  
AND THERMAL PROPERTIES CHARACTERIZATION

Streszczenie

W artykule opisano otrzymywanie metodą rozpuszczalnikową układów poli(oksyetyleno) glikolu z nanorurkami węglowymi niemodyfikowanymi oraz funkcjonalizowanymi grupami hydroksylowymi i karboksylowymi. Strukturę otrzymanych materiałów określono przy pomocy spektroskopii FTIR, dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXD) i mikroskopii w świetle spolaryzowanym, a właściwości termiczne badano za pomocą metod analizy termicznej – termogravimetrii (TG) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Stwierdzono przydatność otrzymanych materiałów jako fazowo-zmiennych rezerwarów energii.

*Słowa kluczowe: PEG, nanorurki węglowe, materiały fazowo-zmienne*

Abstract

In this paper preparation of nanocomposites of poly(ethylene glycol) with carbon nanotubes (non-modified and functionalized by hydroxyl and carboxyl groups) by solution blending was described. The structure of materials obtained was studied by FTIR, WAXD and polarized light microscopy methods. Thermal characterization was made using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). It was proved that PEG/CNT materials can be used for production of phase-change reservoirs of energy.

*Keywords: PEG, carbon nanotubes, phase change materials*

\* Mgr inż. Joanna Pagacz, prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

### Oznaczenia

PCM	–	materiały fazowo-zmienne
PPCM	–	polimerowe materiały fazowo-zmienne
PEG	–	poli(oksyetyleno)glikol
CNT	–	nanorurki węglowe
MWCNT	–	wielościennie nanorurki węglowe
PEO	–	poli(tlenek etylenu)
CN	–	nanorurki węglowe niemodyfikowane
CNC	–	nanorurki węglowe modyfikowane grupami –COOH
CNH	–	nanorurki węglowe modyfikowane grupami –OH
GPC	–	chromatografia żelowa
FTIR	–	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
WAXD	–	szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
PLM	–	mikroskopia w świetle spolaryzowanym
DSC	–	różnicowa kalorymetria skaningowa
TG	–	analiza termogravimetryczna
P	–	dyspersyjność

## 1. Wstęp

Obecne ogromne zużycie energii stwarza konieczność poszukiwania i eksploataowania alternatywnych źródeł energii, jak również efektywnego magazynowania pozyskanej w ten sposób energii. Jednym ze sposobów gromadzenia energii jest metoda ciepła utajonego, w której to wykorzystuje się właściwości materiałów fazowo-zmiennych, zdolnych do gromadzenia energii cieplnej w różnych formach, m.in. w formie ciepła utajonego przemiany fazowej, ciepła właściwego lub też ciepła absorpcji. Takie materiały powinny charakteryzować się dużą wartością ciepła utajonego oraz wysokim współczynnikiem przewodności cieplnej [1, 2]. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują polimerowe PCM, które to stanowią ważną alternatywę dla dotychczas stosowanych substancji, jak np. uwodnionych soli nieorganicznych, wodoroków i wodorotlenków metali ziem alkalicznych oraz węglowodorów nasyconych, alkoholi i estrów wyższych kwasów tłuszczowych. W odróżnieniu od nich PPCM wykazują większą trwałość, powtarzalność wyników przy dużej liczbie cykli chłodzenie-ogrzewanie, biokompatybilność oraz charakteryzują się stosunkowo wysokimi entalpiami przejścia fazowego topnienie-krzepnięcie [3–5]. Z kolei wśród polimerów przydatnych do wytwarzania PPCM jednym z najbardziej obiecujących jest politlenek etylenu lub jego małowcząsteczkowa ( $M_n < 100$  tys.) odmiana – PEG, ze względu na to, że charakteryzuje się on dużą zdolnością do akumulacji energii cieplnej [6, 7].

Wprowadzenie do PEG nanododatku w postaci CNT o rozwiniętej powierzchni właściwej pozwala znacząco zwiększyć przewodnictwo cieplne takiego kompozytu oraz korzystnie zmieniać zjawisko nukleacji procesu krystalizacji polimeru. Ponadto umożliwia kontrolę zakresu temperaturowego przemian fazowych, tak aby mieścił się on w pożądanym przedziale pracy akumulatora i można było optymalnie wykorzystać ciepło utajone przemiany fazowej. Obecne badania skupiają się na otrzymywaniu układów z dodatkiem MWCNT, ze względu

na niższy koszt ich otrzymywania (3–6-krotnie wyższa cena gotowego produktu), a co za tym idzie większą możliwość komercjalizacji [8].

PEG charakteryzuje się relatywnie niską temperaturą topnienia, która w zależności od masy cząsteczkowej waha się w granicach 55–65°C, temperaturą zeszklenia ok. –53°C, czyli znacznie poniżej temp. pokojowej oraz stabilnością termiczną do ok. 350°C. PEG jest rozpuszczalny w wodzie oraz w większości rozpuszczalników organicznych z wyjątkiem eterów i alifatycznych węglowodorów. Ze względu na obecność atomów tlenu pełniących rolę akceptorów w wiązańach wodorowych PEG wykazuje zdolność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych kompleksów wraz z polimerycznymi kwasami, np. kwasem poliakrylowym, mocznikiem i tiomocznikiem. Układy takie znalazły zastosowanie w systemach konwersji energii, systemach membranowych, biosensorach czy też przy wytwarzaniu komponentów do baterii elektrolitycznych [9]. Poli(oksyetyleno) glikol oraz poli(tlenek etylenu) w zależności od masy cząsteczkowej znajdują różnorodne zastosowanie:

- polimery o  $M < 800$  – jako substancje pomocnicze do produkcji surfaktantów z estrów kwasów tłuszczowych, jako nośniki barwników w tuszach drukarskich i smarów do głowic drukujących (Hewlett Packard);
- polimery o  $M$  w przedziale 1000–2000 – jako składniki maści farmaceutycznych, kremów, balsamów;
- polimery o do  $M < 20000$  – jako kleje, spoiwa, plastyfikatory, impregnaty do drewna i smary;
- polimery o wyższych masach cząsteczkowych – jako nośniki leków w tzw. „stałych dyspersjach”, poprawiających rozpuszczalność leków w wodzie [10, 11].

Ponadto monodispersyjne odczynniki PEG są wykorzystywane jako wzorce w chromatografii żelowej i spektrometrii masowej, PEG może także pełnić rolę dodatku zapobiegającego spienianiu półproduktów węglowodanowych w przemyśle spożywczym, zmiękczacza i środka antystatycznego w przemyśle włókienniczym, środka do powlekania papieru (zabezpiecza nie klejącą powierzchnię arkusza papieru, stabilizuje kolor i nadaje połysk). Oligomery PEG w różnych odmianach są szeroko stosowane jako polide do produkcji poliuretanów.

PEG należy do grupy polimerów semikrystalicznych, w których stosunek fazy krystalicznej do amorficznej zależy od warunków otrzymywania i historii termicznej materiału. Faza amorficzna zawiera przypadkowo ułożone łańcuchy polimerowe, podczas gdy w fazie krystalicznej makrocząsteczki PEG tworzą podwójne helisy, które z kolei ułożone są warstwowo tworząc uporządkowane lamelle. Na powierzchni lamelli usytuowane są hydroksylowe grupy końcowe. W obrębie lamelli łańcuchy polimeru mogą występować w formie rozciągniętej (*extended*) bądź pofałdowanej (*folded*), a zależy to od masy cząsteczkowej i struktury chemicznej łańcuchów polimerowych. Lamelle tworzą z kolei strukturę sferyczną, zwaną *sferulitem*. Właściwości polimerów PEG zależą silnie od grubości oraz rozłożenia lamelli, krystaliczności, wielkości sferulitów oraz dystrybucji krótkich łańcuchów polimerowych [12, 13].

W trakcie otrzymywania układów polimerowych z dodatkiem CNT napotyka się na problemy związane z efektywnym zdyspergowaniem nanorurek w matrycy polimeru, a wynika to z istnienia silnych oddziaływań van der Waalsa pomiędzy nanorurkami węglowymi. Nanorurki mogą zostać wprowadzone do matrycy polimeru metodą rozpuszczalnikową z wykorzystaniem ultradźwięków, metodą w stanie stopionym oraz w procesie polimeryzacji *in situ* [14–17]. Układy PEO/CNT są otrzymywane metodą rozpuszczalnikową, głównie ze względu na problemy z przetwórstwem czystego polimeru [18–21]. W pracy Ratna i wsp.

[8] otrzymywano nanokompozyty PEG/CNT w wyniku zmieszania ze sobą wodnej dyspersji CNT i wodnego roztworu PEG, a następnie odparowaniu wody w specjalnie przygotowanej aluminiowej formie w temp. 50°C w czasie 2 dni. Ponadto podjęto też próby otrzymania układów modyfikowanych z wykorzystaniem soli sodowej kwasu oktano-1,2-dikarboksylowego („korkowego”). Badania nad otrzymanymi materiałami dowiodły, że zastosowanie takiego modyfikatora znacznie poprawiło stopień zdyspersgowania nanorurek w matrycy polimeru. Wynika to prawdopodobnie z wpływu oddziaływań pomiędzy modyfikatorem a nanorurkami oraz tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy modyfikatorem a polimerem.

W podobny sposób otrzymywano nanokompozyty PEO/CNT z tą różnicą, że homogeniczne mieszaniny wlewano na szklane szalki, a wodę poddawano oddestylowaniu w warunkach próżniowych [22]. Badania kalorymetryczne otrzymanych materiałów pokazały, że dodatek nanorurek bardzo silnie wpływa na proces krystalizacji – stopień krystaliczności oraz wzrost kryształów sferycznych uległy w tych warunkach ograniczeniu w porównaniu do polimeru bez dodatku. Zaobserwowano tworzenie kryształów w formie dysków, w miejsce kryształów sferycznych. Efekt zahamowania szybkości krystalizacji bez wyraźnego obniżenia stopnia krystaliczności materiałów opisano z kolei w pracy [20].

W pracy [23] opisano otrzymywanie żelu elektrolitowego z wykorzystaniem 10% roztworu PEG w acetonitrylu, odpowiedniej ilości nanorurek węglowych oraz substancji nieorganicznych. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków i w wyniku odlewania (*casting*) wytworzono folie, które następnie zostały poddane analizie morfologicznej metodami SEM i AFM, badaniom przewodnictwa elektrycznego oraz badaniom termicznym i spektroskopowym. Otrzymane wyniki potwierdziły obecność silnych oddziaływań między nanorurkami a polimerem, a także podwyższenie przewodności elektrycznej otrzymanych materiałów. Dodatek nanorurek spowodował zredukowanie krystaliczności polimeru, co może dowodzić tworzenia wiązań pomiędzy nanorurkami a polimerem.

W celu efektywnego zdyspersgowania nanorurek w matrycy polimerowej wykorzystano również proces modyfikacji nanorurek związkiem powierzchniowo-czynnym [24]. Wyniki tych badań wskazują, że odpowiedni sposób modyfikacji powierzchniowej nanorurek prowadzi do uzyskania homogenicznych materiałów wykazujących silne oddziaływania z makrocząsteczkami polimeru oraz wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego niż niemodyfikowane materiały referencyjne.

Znane są również prace poświęcone kompozytom opartym na pochodnych PEG i nanorurkach węglowych. W pracy Saez-Martinez [25] opisano otrzymywanie kompozytów diakrylanu i dimetakrylanu glikolu poli(oksyetylenowego) z nanorurkami węglowymi. Oligomery te wykazują zdolność do sieciowania z wykorzystaniem odpowiedniego fotoinicjatora oraz promieniowania UV. Dodatek CNT niekorzystnie wpływa jednak na proces fotopolimeryzacji, dlatego też użyto dwóch systemów inicjujących – fotoinicjatora oraz inicjatora termicznego, co w rezultacie doprowadziło do zwiększenia stopienia usieciowania matrycy polimerowej.

Nanokompozyty PEO/CNT mogą również zostać wykorzystane w celu otrzymania nanowłókien charakteryzujących się wysokim przewodnictwem elektrycznym [26].

Niniejszy artykuł dotyczy otrzymywania układów PEG/CNT metodą rozpuszczalnikową oraz charakterystyki otrzymanych materiałów pod kątem struktury, morfologii i ich właściwości termicznych. Przeprowadzona w ten sposób modyfikacja właściwości PEG ma służyć wytworzeniu materiałów fazowozmiennych mogących znaleźć zastosowanie w nowoczesnych systemach gromadzenia energii.

## 2. Otrzymywanie kompozytów PEG/CNT metodą rozpuszczalnikową

### 2.1. Materiały

- polimery: poli(oksyetyleno) glikol o  $M = 600, 1000, 10\ 000$ , poli(tlenek etylenu) o  $M = 100\ 000$  i  $1000\ 000$  firmy Polyscience Inc.;
- wielościennie nanorurki węglowe – niemodyfikowane (CN) i modyfikowane grupami  $-OH$  (CNH) i  $-COOH$  (CNC) firmy Chengdu Organic Chemicals CO. LTD. oraz niemodyfikowane MWCNT (CN4) z firmy Aldrich, oznaczenie cyfrowe odpowiada średnicy zewnętrznej (OD): 10–20 nm (1), 20–30 nm (2), 30–50 nm (3), 6–9 nm (4), np. CN1 – niemodyfikowane MWCNT o OD = 10–20 nm;
- etanol – POCh S.A., Gliwice.

### 2.2. Syntezowane kompozyty i sposób ich wytworzenia

Kompozyty PEG/CNT otrzymywano metodą rozpuszczalnikową w oparciu o poli(oksyetyleno) glikol o  $M = 10.000$  oraz wielościennie nanorurki węglowe niemodyfikowane lub funkcjonalizowane grupami  $-OH$  i  $-COOH$  o udziałach mas. 0,5, 1 oraz 2% (tab. 1). Polimer wraz z nanorurkami zdyspergowano w niewielkiej ilości (ok. 20 cm<sup>3</sup>) etanolu jako rozpuszczalnika, mieszaninę ogrzewano aż do rozpuszczenia się polimeru, a następnie poddano działaniu ultradźwięków w czasie 30 min. Jednorodne mieszaniny wylewano na szalki Petriego i pozostawiano do suszenia na powietrzu, a następnie dosuszano w suszarce próżniowej.

Tabela 1

**Skład kompozytów PEG/CNT otrzymanych metodą rozpuszczalnikową\***

Próbka	Skład			
	MWCNT			PEG 10.000
PEG 10.000	–	–	–	–
PEG/CN1-05	CN1	0,5%	–	–
PEG/CN1-1		–	1%	–
PEG/CN1-2		–	–	2%
PEG/CN4-05	CN4	0,5%	–	–
PEG/CN4-1		–	1%	–
PEG/CN4-2		–	–	2%
PEG/CNC1-05	CNC1	0,5%	–	–
PEG/CNC1-1		–	1%	–
PEG/CNC1-2		–	–	2%
PEG/CNH1-05	CNH1	0,5%	–	–
PEG/CNH1-1		–	1%	–
PEG/CNH1-2		–	–	2%

\* Odpowiednio otrzymano jeszcze kompozyty dla MWCNT o symbolach: CN2, CN3, CNC2, CNC3, CNH2, CNH3 i o udziałach mas. 0,5, 1 oraz 2%; oznaczenie próbek: polimer PEG 10 000/MWCNT – ilość MWCNT, np. PEG/CNC2-05 – kompozyt PEG 10 000 z nanorurkami CNC2 w ilości 0,5% mas.

### 2.3. Analiza układów PEG/CNT

Otrzymane układy PEG/CNT poddano badaniom strukturalnym z wykorzystaniem metod FTIR i WAXD, ocenie właściwości termicznych (TG, DSC) oraz analizie mikroskopowej (PLM):

- **GPC** – chromatograf żelowy firmy Knauer, wyposażony w detektor refrakcyjny 2300 i kolumnę Polysep GFC-P4000 firmy Shimadzu (krzywa kalibracyjna na podstawie wzorców PEG/PEO) – do analizy pobrano 20  $\mu\text{l}$  próbki (czas 40 min, temp. 35°C, przepływ fazy 0,5 ml/min);
- **FTIR** – spektrometr Spectrum 65 firmy Perkin Elmer wyposażony w przystawkę ATR jedno-wiązkową (Universal ATR accessory) z kryształem C/ZnSe (rozdzielczość 4  $\text{cm}^{-1}$ , ilość skanów 4);
- **WAXD** – dyfraktometr PHILIPS X PERT z lampą miedziową oraz filtrem niklowym pracujący przy napięciu 40 kV i dł. fali  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  światła emitowanego przez lampę miedziową;
- **PLM** – mikroskop polaryzacyjno-interferencyjny z torem wizyjnym firmy PZO (Polskie Zakłady Optyczne Warszawa, obiektyw 2,5 $\times$ ) i stolikiem grzewczym – próbki umieszczono między dwoma szkiełkami mikroskopowymi i ogrzano do temp. 70°C, do całkowitego stopienia materiału, a następnie poddano gwałtownemu schładzaniu do temperatury pokojowej;
- **DSC** – mikrokalorymetr skaningowy DSC823<sup>e</sup> firmy Mettler Toledo – próbki (ok. 5 mg) zamknięte szczelnie w naczynkach aluminiowych ogrzewano z szybkością 10 deg/min. Pomiaru izotermiczne procesu krystalizacji prowadzono, po uprzednim wymazaniu historii termicznej (program ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie, zakres temp. 25–90°C, szybkość ogrzewania 10 deg/min), w temp.: 33, 35, 37, 39, 41, 43 i 45°C. Proces krystalizacji prowadzono ze stopu polimerowego oraz ze stężonego 60% roztworu etanolowego;
- **TG** – termowaga TG-209 firmy Netzsch – próbki o masie ok. 5 mg ogrzewano ze stałą szybkością 10 deg/min, w przedziale temp. 20–600°C.

## 3. Wyniki badań

### 3.1. Charakterystyka polimerów PEG i PEO

Badanie metodą GPC pozwoliło na wyznaczenie mas cząsteczkowych i dyspersyjności ( $P$ ) stosowanych polimerów. Wyniki zamieszczone w tab. 2 wskazują, że stosowane materiały charakteryzują się masą cząsteczkową znacząco różną od wartości podanej przez producenta oraz zawierają niewielki udział frakcji o innej masie cząsteczkowej (może to wynikać z różnic w sposobie oznaczania  $M$ ). Dla PEG 10.000 stosowanego w dalszych badaniach oznaczono, że  $M_w = 17\,600$ , wartość  $M_n = 15\,500$ , a  $P = 1,14$ .

Na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodą DSC wyznaczono parametry cieplne niemodyfikowanych polimerów – wyniki zaprezentowano w tab. 3. Stopień krystaliczności dla polimerów wyznaczono z zależności:

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{t,100\%}} \times 100\%$$

gdzie:

- $\Delta H_t$  – entalpia topnienia,  
 $\Delta H_{t,100\%}$  – entalpia topnienia polimeru w 100% krystalicznego (196,8 J/g) [27],  
 $X_c$  – stopień krystaliczności.

Tabela 2

### Charakterystyka mas cząsteczkowych PEG i PEO

Nazwa	$M_n$		$M_w$	$P$	Udział frakcji %wag.
	według producenta	wyniki otrzymane metodą GPC			
PEG600	600	930	950	1,02	–
PEG1.000	1.000	1400	1500	1,03	–
PEG10.000	10.000	805 900	1 070 800	1,33	0,51
		15 500	17 600	1,14	99,49
PEO100.000	100.000	675 100	890 800	1,32	3,76
		336 300	431 700	1,28	15,24
		99 700	122 000	1,22	80,99
PEO1.000.000	1.000.000	449 900	584 200	1,30	–

Tabela 3

### Parametry cieplne polimerów PEG i PEO

Polimer	$T_t$ [°C]	$\Delta H_t$ [J/g]	$T_k$ [°C]	$\Delta H_k$ [J/g]	$X_c$ [%]	$T_o$ [°C]	
						atmosfera pomiaru	
						argon	powietrze
PEG600	21	–127,25	6	119,54	64,66	209	194
PEG1.000	42	–158,68	15	150,29	80,63	276	222
PEG10.000	64	–184,98	39	170,06	93,99	231	211
PEO100.000	67	–175,80	39	128,76	89,33	248	214
PEO1.000.000	70	–174,01	47	115,71	88,42	260	211

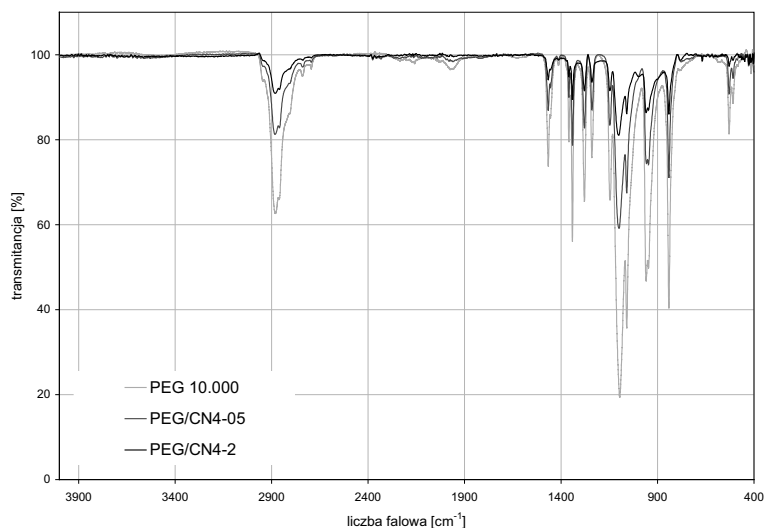
- $T_t$  – temperatura topnienia,  
 $T_k$  – temperatura krystalizacji,  
 $T_o$  – temperatura „onset” początku degradacji wg pomiaru TG,  
 $\Delta H_k$  – entalpia krystalizacji.

Otrzymane wyniki pozwoliły na wybór polimeru, który będzie wykorzystywany w dalszym etapie badań i preparatyce kompozytów PEG/CNT. Ze względu na najwyższy stopień krystaliczności wybrano PEG o  $M = 10.000$ .

Stabilność termiczna polimerów podanych w tab. 3. zależy od ich masy cząsteczkowej oraz atmosfery, w której prowadzony był pomiar TG, przy czym największe różnice stabilności termicznej dla tych polimerów zaobserwowano podczas pomiarów prowadzonych w atmosferze argonu.

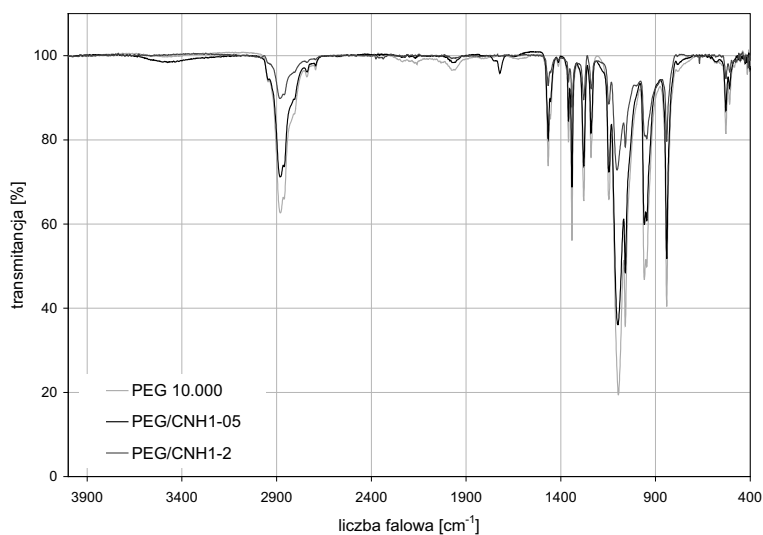
### 3.2. Spektroskopia FTIR

Na rysunkach 1–3 przedstawiono widma FTIR poszczególnych kompozytów PEG/CNT, natomiast w tab. 4 zaprezentowano charakterystykę pasm absorpcji [28].



Rys. 1. Widma FTIR PEG 10.000 i kompozytów PEG/CN4 (0,5 i 2%)

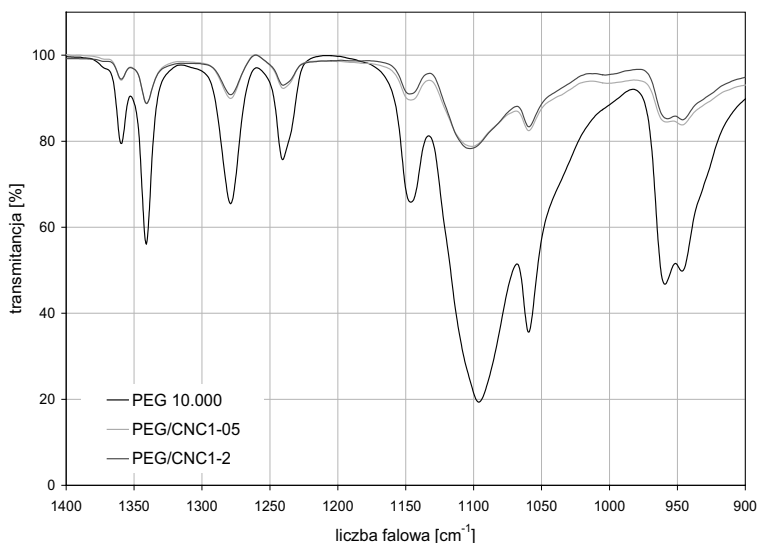
Fig. 1. FTIR spectra of PEG 10.000 and PEG/CN4 composites (0,5 and 2%)



Rys. 2. Widma FTIR PEG 10.000 i kompozytów PEG/CNH1(0,5 i 2%)

Fig. 2. FTIR spectra of PEG 10.000 and PEG/CNH1composites (0,5 and 2%)





Rys. 3. Widma FTIR PEG 10.000 i kompozytów PEG/CNC1 (0,5, 2%)

Fig. 3. FTIR spectra of PEG 10.000 and PEG/CNC1 composites (0,5, 2%)

Tabela 4

Charakterystyka widm IR PEG 10.000 i kompozytów PEG/CNT

Liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]							Rodzaj drgań
PEG 10.000	kompozyty						
	PEG/ CN4-05	PEG/ CN4-2	PEG/ CNH1-05	PEG/ CNH1-2	PEG/ CNC1-05	PEG/ CNC1-2	
3503w	3444w	3476w	3503w	3488w	3485w	3487w	–OH, rozciągające
2881s	2883s	2882s	2882s	2883s	2882s	2883s	–CH <sub>2</sub> , rozciągające sym.
1466s	1466s	1466s	1466s	1466s	1466s	1466s	–CH <sub>2</sub> , nożycowe
1413w	1413w	1412w	1414w	1413w	1413w	1413w	–CH <sub>2</sub> , wachlarzowe
1359s	1360s	1359s	1359s	1359s	1359s	1359s	–CH <sub>2</sub> , wachlarzowe i rozciągające C–C
1096s	1099s	1101s	1099s	1104s	1101s	1103s	C–O–C rozciągające
1060s	1060s	1060s	1059s	1059s	1059s	1059s	C–O, C–C rozciągające

w – słabe pasmo (weak),

m – średnio intensywne pasmo (medium),

s – silne pasmo (strong).

Na widmach tych widoczne jest pasmo przy 2883 cm<sup>-1</sup>, odpowiadające drganiom rozciągającym grup –CH<sub>2</sub> i ponadto bardzo słabe pasma absorpcji w zakresie 3570–3200 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających grupy –OH związanej wiązaniem wodorowym.

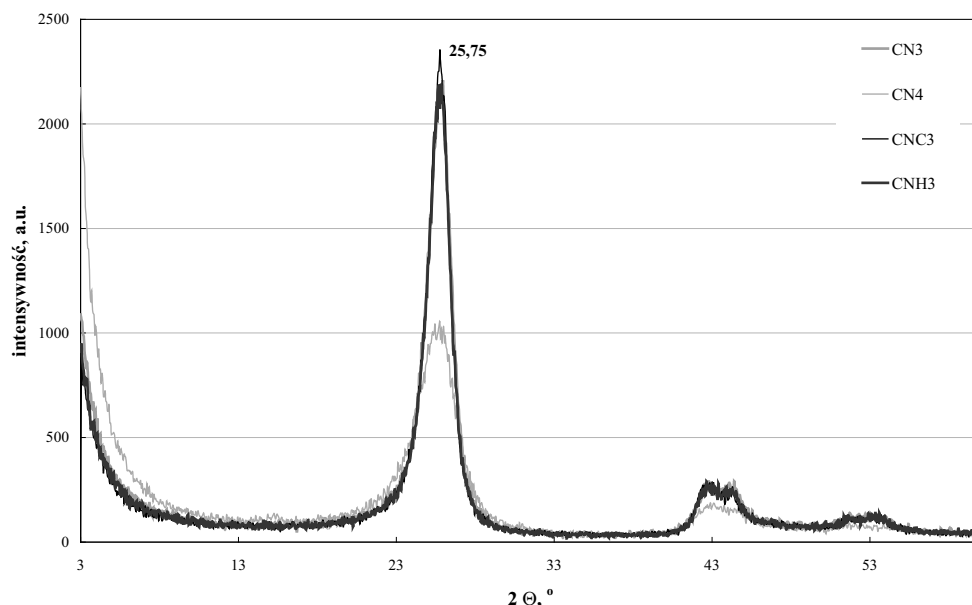
Na szczególną uwagę zasługuje pasmo przy liczbie falowej  $\bar{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada rozciągającym drganiom C–O w grupie eterowej C–O–C. Dla materiałów z dodatkiem nanorurek pasmo ulega przesunięciu w kierunku wyższych częstotliwości, co dowodzi istnienia oddziaływań napelnacza z matrycą polimerową, a potwierdzają to wyniki prezentowane w pracach [22, 29]. Ponadto rozszczepienie pasma pochodzącego od drgań C–O–C na 3 pasma przy liczbie falowej  $\bar{\nu} = 1144, 1094, 1059 \text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność semi-krystalicznej struktury polimeru [30, 31].

Zmiana intensywności względnej pasm świadczy o istnieniu oddziaływań pomiędzy atomem tlenu w grupie oksyetylenowej a labilnymi atomami wodoru grup –OH i –COOH obecnymi na powierzchni nanorurek węglowych.

### 3.2. Analiza rentgenograficzna WAXD

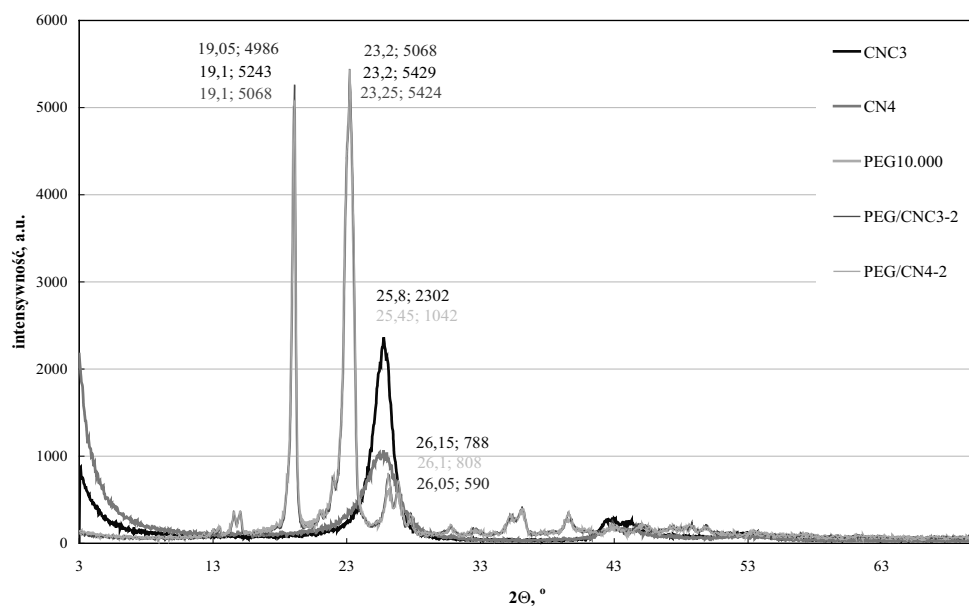
Dyfrakcja promieni rentgenowskich (WAXD) została wykorzystana w celu charakterystyki właściwości strukturalnych nanorurek węglowych. Rysunki 4–6 przedstawiają dyfraktogramy WAXD nanorurek węglowych i kompozytów PEG/CNT. Wyniki otrzymane metodą WAXD pozwoliły stwierdzić obecność kilku pasm dyfrakcyjnych – pasmo o największej intensywności przy wartości kąta  $2\Theta = 25,75^\circ$  pochodzi od warstw grafitowych [32].

Nieznaczne zwiększenie intensywności pików widoczne na zaprezentowanych dyfraktogramach (rys. 5 i 6) może świadczyć o zmianie w konformacji łańcucha polimeru – zmiana położenia grup końcowych lub utworzenie wiązań międzycząsteczkowych lub też z ilością faz podobnie uporządkowanych.



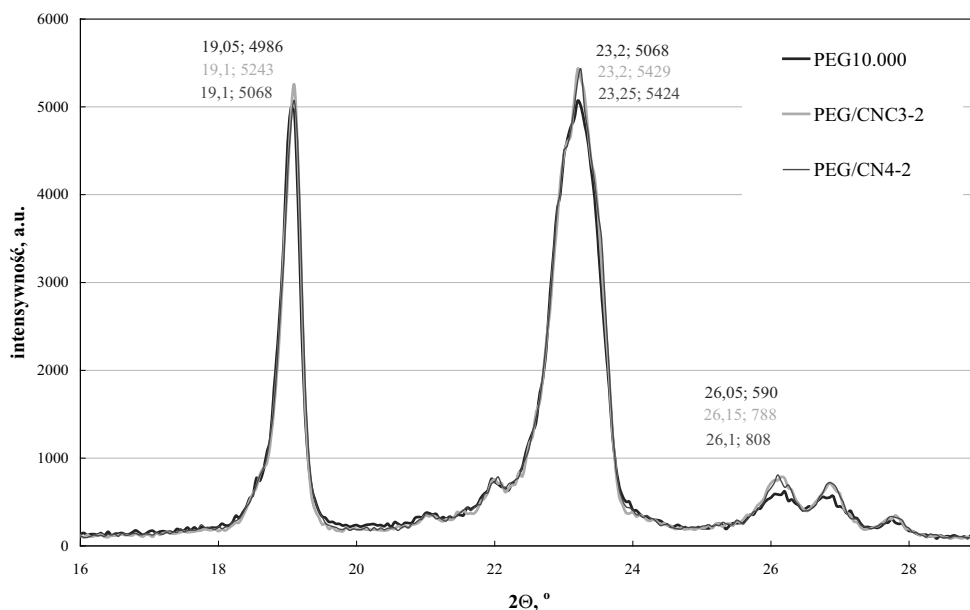
Rys. 4. Dyfraktogramy WAXD dla różnego rodzaju MWCNT

Fig. 4. XRD patterns of different MWCNTs



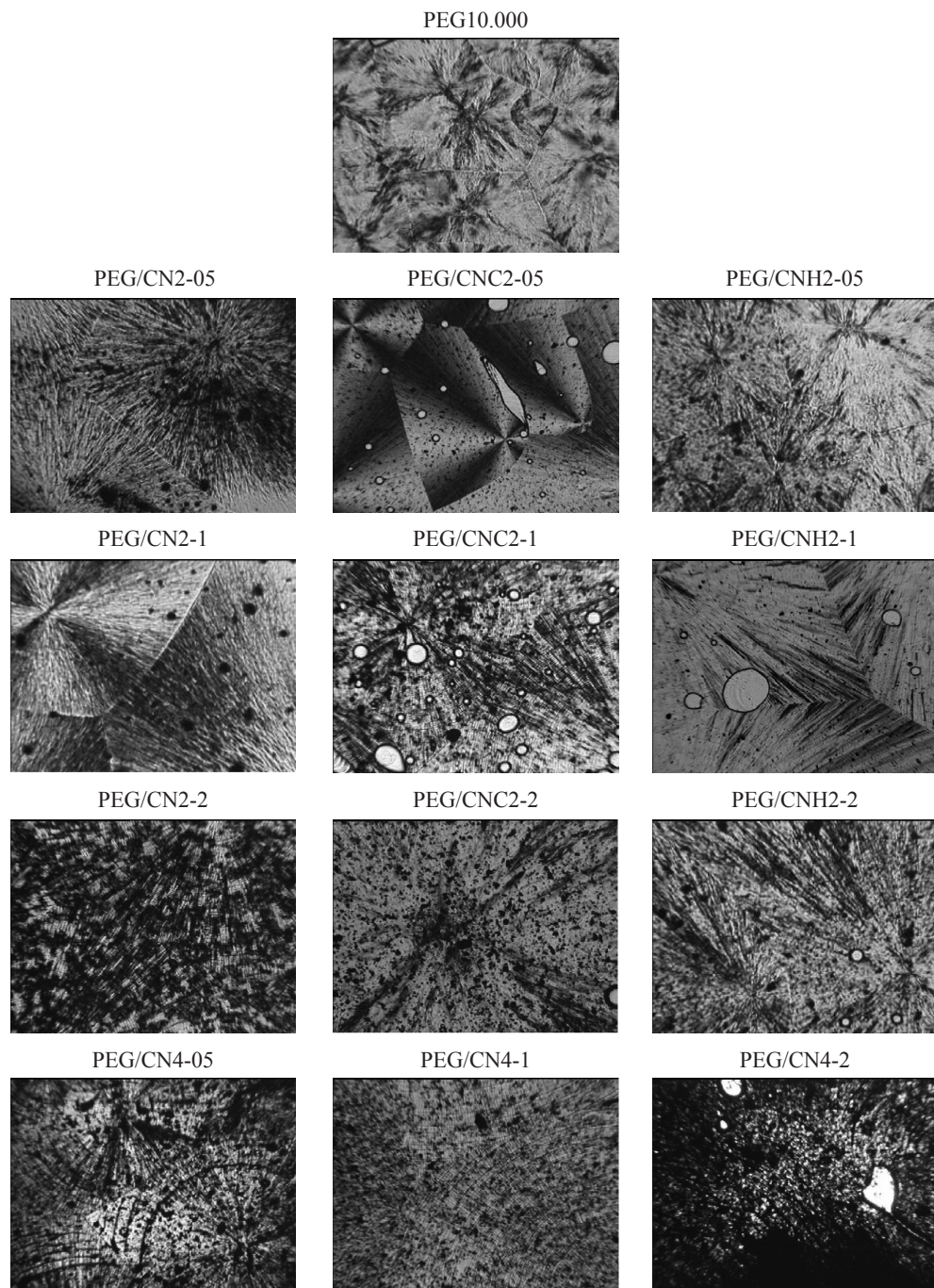
Rys. 5. Dyfraktogramy WAXD dla MWCNT, PEG i kompozytów PEG/CNT

Fig. 5. XRD patterns of MWCNTs, PEG and PEG/CNT composites



Rys. 6. Dyfraktogramy WAXD PEG i kompozytów PEG/CNT

Fig. 6. XRD patterns of PEG and PEG/CNT composites



Rys. 7. Obrazy mikroskopowe PEG i kompozytów PEG/CNT

Fig. 7. Morphology of PEG and PEG/CNT composites

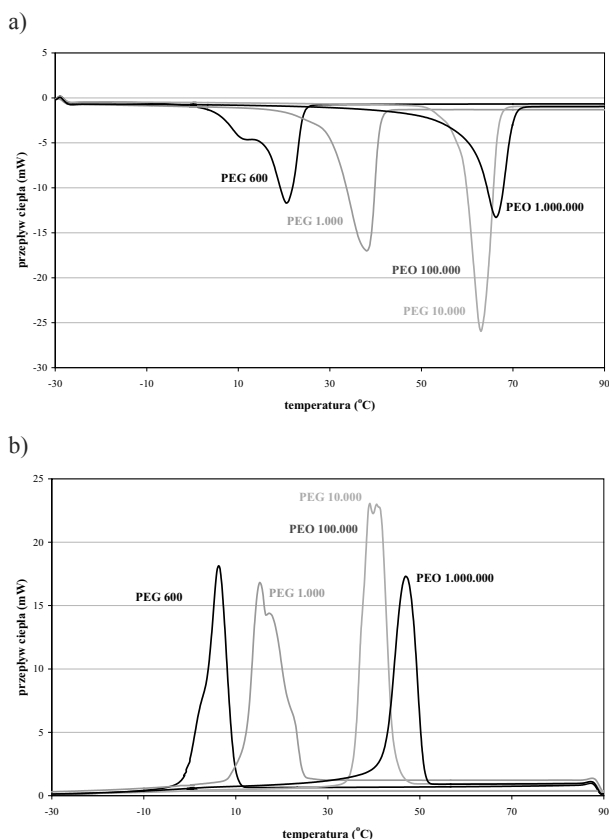
### 3.3. Mikroskopia polaryzacyjno-interferencyjna (PLM)

Mikroskop polaryzacyjno-interferencyjny został użyty do scharakteryzowania struktury i stopnia homogeniczności syntezowanych kompozytów PEG/CNT.

Obraz zarejestrowany przy pomocy mikroskopu PLM pokazuje, że w zależności od charakteru chemicznego nanorurki w różnym stopniu aglomerują w kompozytach. Ponadto można zaobserwować, że obecność nanorurek ma wpływ na sposób formowania kryształów z udziałem matrycy PEG – kryształy mają większe rozmiary niż w przypadku niemodyfikowanej matrycy PEG.

### 3.4. Analiza właściwości termicznych

PEO w zależności od średniej masy cząsteczkowej krystalizuje w postaci rozciągniętych lub sfalowanych łańcuchów. Obserwowana metodą mikroskopii PLM złożoność struktury krystalicznej badanych kompozytów znajduje potwierdzenie w badaniach termicznych wykonanych metodą DSC. Rysunek 8 pokazuje, że zachowanie materiału w czasie topnienia jest silnie uzależnione od jego średniej masy cząsteczkowej – wraz z nią zmienia się udział

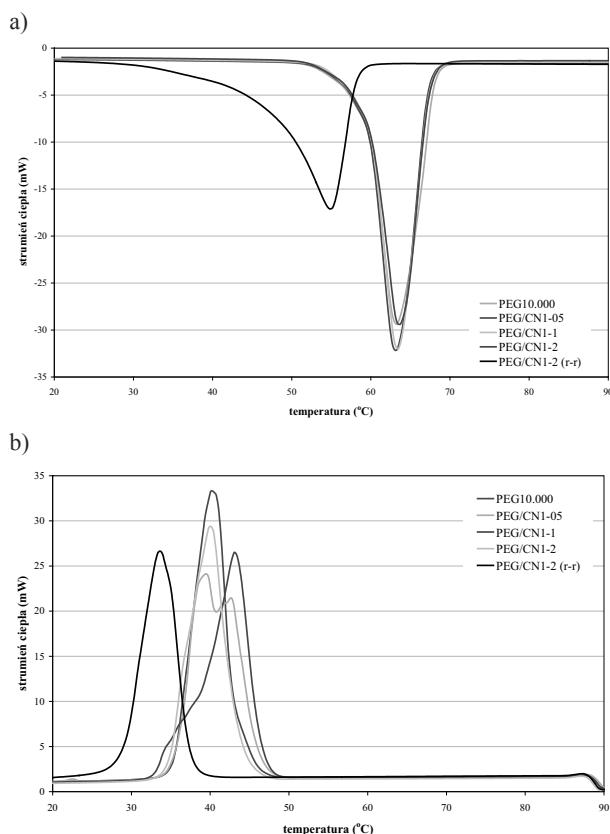


Rys. 8. Termogramy DSC topnienia (a) i krystalizacji (b) polimerów PEG i PEO

Fig. 8. DSC curves of melting (a) and crystallization (b) of PEG and PEO

łańcuchów pofałdowanych i wyprostowanych, a tym samym wartość stopnia krystaliczności, co rzutuje na rejestrowane wartości entalpii topnienia.

Kompozyty PEG/CNT charakteryzują się mniejszym stopniem krystaliczności (wyjątek stanowi układ PEG/CN4-05 dla którego  $X_c$  nieznacznie wzrósł) oraz niewielkimi różnicami w wartości temperatury topnienia i krzepnięcia w porównaniu do niemodyfikowanego PEG 10.000 (rys. 9, tab. 5).



Rys. 9. Termogramy DSC topnienia (a) i krystalizacji (b) PEG10.000 i kompozytów PEG/CNT z zawartością 0,5, 1 i 2% CN1

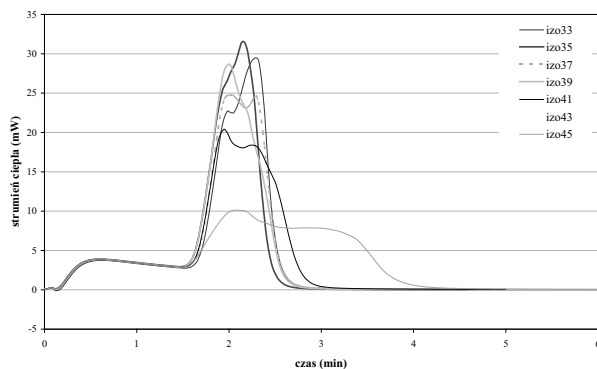
Fig. 9. DSC curves of melting (a) and crystallization (b) of PEG 10.000 and PEG/CNT composites (0,5, 1 and 2% CN1)

Przeprowadzono także badania procesu izotermicznej krystalizacji czystego PEG 10.000 oraz układów PEG/CNT. Z przebiegu termogramów izotermicznych zaprezentowanych na rys. 10 widać, że wprowadzenie do matrycy PEG nanorurek węglowych zmienia przebieg procesu krystalizacji – zmianie ulega wielkość i kształt powstających krystalitów, co widoczne jest w postaci niejednorodnych pików na krzywej DSC. Im wyższa jest temp. krystalizacji tym – zarówno w przypadku czystego PEG, jak i układów PEG/CNT – obserwowana jest większa niejednorodność na egzotermach krystalizacji, co może dowodzić tworzenia się struktur o różnych postaciach krystalograficznych.

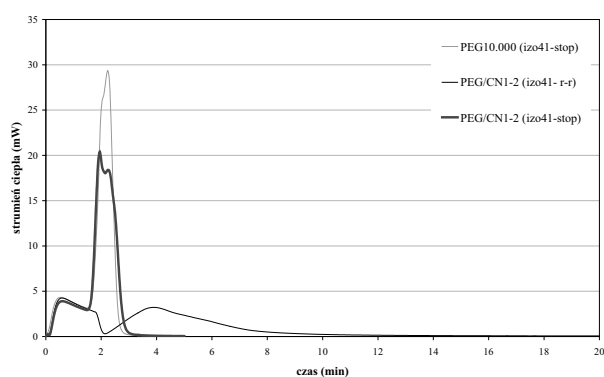
Właściwości termiczne PEG 10.000 i układów PEG/CNT wyznaczone metodami DSC i TG

Próbka	$T_t$ [°C]	$\Delta H_t$ [J/g]	$T_k$ [°C]	$\Delta H_k$ [J/g]	$X_c$ [%]	$T_o$ [°C]	$T_{DTG}$ [°C]
PEG10.000	64	-162,90	40	156,58	82,78	214	240
PEG/CN1-05	65	-159,16	42	152,81	80,87	205	247
PEG/CN1-2	66	-160,24	39	157,71	81,42	202	233
PEG/CNC1-05	66	-158,74	41	151,74	80,66	216	247
PEG/CNC1-2	67	-161,95	39	158,49	82,29	207	235
PEG/CNH1-05	66	-162,62	40	154,33	82,63	207	243
PEG/CNH1-2	67	-161,15	39	157,81	81,88	203	236
PEG/CN4-05	65	-165,75	45	158,39	84,22	209	248
PEG/CN4-2	67	-160,69	38	157,14	81,65	200	247

a)



b)



Rys. 10. Termogramy izotermiczne DSC zarejestrowane dla krystalizacji kompozytu PEG/CN1-2 w stopie (a), dla krystalizacji w  $T = 41^\circ\text{C}$  PEG i kompozytu PEG/CN1-2 w stopie i w roztworze etanolowym (60%) (b)

Fig. 10. Isothermal crystallization for PEG/CN1-2 composite in bulk (a) and isothermal crystallization at  $41^\circ\text{C}$  for PEG and PEG/CN1-2 composite (melt and 60% ethanol solution) (b)

#### 4. Wnioski

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytów PEG/CNT wytworzonych metodą rozpuszczalnikową. Otrzymane materiały zawierały niemodyfikowane nanorurki oraz nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupami hydroksylowymi i karboksylowymi. Kompozyty PEG/CNT poddano badaniom morfologicznym (PLM), strukturalnym (FTIR, WAXD) oraz ocenie właściwości termicznych (TG, DSC).

Obrazy uzyskane metodą PLM wskazują, że dodatek nanorurek wpływa na formowanie większych kryształów polimeru. Badania rentgenograficzne pozwalają stwierdzić, że w materiale zawierającym nanorurki dochodzi do zmiany konformacji łańcucha polimerowego lub też tworzenia wiązań pomiędzy napelniaaczem a grupami końcowymi polimeru, co potwierdzają również wyniki spektroskopowe (FTIR). Materiały z dodatkiem CNT wykazują również niższą krystaliczność w porównaniu do czystego polimeru, co jest wynikiem wyraźnych zmian w procesie krystalizacji, zaobserwowanych w pomiarach dynamicznych i izotermicznych przeprowadzonych metodą DSC.

W oparciu o uzyskane wyniki oraz przedstawione informacje źródłowe można wstępnie prognozować przydatność otrzymanych kompozytów jako materiały fazowo-zmienne w układach solarnych.

*Praca została sfinansowana w ramach projektu badawczego nr 656/N-COST/2010/0.*

#### Literatura

- [1] Farid M.M., Khudhair A.M., Ali S., Razack K., Al-Hallaj S., *Energ. Convers. Manage.*, 45, 2004, 1597-1615.
- [2] Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H., *Appl. Therm. Eng.*, 23, 2003, 251-283.
- [3] Krupa I., Miková G., Luyt A.S., *Eur. Polym. J.*, 43, 2007, 4695-4705.
- [4] Royon L., Guiffant G., Flaud P., *Energ. Convers. Manager.*, 38, 1997, 517-524.
- [5] Sari A., Kaygusuz K., *Sol. Energy*, 71, 2001, 365-376.
- [6] Pielichowska K., Pielichowski K., *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2011, 1633-1641.
- [7] Pielichowski K., Flejtuch K., *Polym. Adv. Technol.*, 16, 2005, 127-132.
- [8] Ratna D., Abraham T.N., Siengchin S., Karger-Kocsis J., *J. Polym. Sci.: B Polym. Phys.*, 47, 2009, 1156-1165.
- [9] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A21, 1992, Wiley-VCH Publishers, Inc.
- [10] Ford J.L., Stewart A.F., Dubois J.L., *Int. J. Pharm.*, 26, 1986, 11.
- [11] Hommel H., Legrand A.P., Tougne P., Balard H., Papirer E., *Macromol.*, 17, 1984, 1578.
- [12] Sánchez-Soto P.J., Ginés J.M., Arias M.J., Novák Cs., Riuz-Conde A., *J. Thermal. Anal. Calorim.*, 67, 2002, 189-197.
- [13] Craig D.Q.M., *Thermochim. Acta*, 248, 1995, 189-203.



- [14] Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S., Chem. Mater., 12, 2000, 1049-1052.
- [15] Pietrzak Ł., Jeszka J.K., Polimery, 55(7-8), 2010, 524-528.
- [16] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W., Campos. Sci. Technol., 61, 2001, 1899-1912.
- [17] Shaffer M.S.P., Fan X., Windle A.H., Carbon, 36, 1998, 1603.
- [18] Coppens K.A., Hall M.J., Mitchell S.A., Read M.D., Pharm. Technol., 2005.
- [19] Chatterjee T., Yurekli K., Hadjiev V.G., Krishnamoorti R., Adv. Funct. Mater., 15, 2005, 1832-1838.
- [20] Abraham T.N., Ratna D., Siengchin S., Karger-Kocsis J., J. Appl. Polym. Sci., 110, 2008, 2094-2101.
- [21] Song Y.S., Rheol. Acta, 46, 2006, 231-238.
- [22] Jin J., Song M., Pan F., Thermochim. Acta, 456, 2007, 25-31.
- [23] Akhtar M.S., Park J.-G., Lee H.-C., Lee S.-K., O-Bong Yang, Electrochim. Acta, 55, 2010, 2418-2423.
- [24] Song Y.S., Polym. Eng. Sci., 46, 2006, 1350-1357.
- [25] Saez-Martinez V., Garcia-Gallastegui A., Vera C., Olalde B., Madarieta I., Obieta I., Garagorri N., J. Appl. Polym. Sci., 120, 2011, 124-132.
- [26] Lim J.Y., Lee C.K., Kim S.J., Kim I.Y., Kim S.I., J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem., 43, 2006, 785-796.
- [27] Wunderlich B., *Thermal Analysis*, San Diego: Academic Press, 1990.
- [28] Manoratne C.H., Rajapakse R.M.G., Dissanayake M.A.K.L., Int. J. Electrochem. Sci., 1, 2006, 32-46.
- [29] Pielichowska K., Pielichowski K., Thermochim. Acta, 510, 2010, 173-184.
- [30] Ji K.S., Moon H.S., Kim J.W., Park J.W., J. Power Sources, 117, 2003, 124.
- [31] Salomon M., Xu M., Eyring E.M., Petrucci S., J. Phys. Chem. 98, 1994, 8234.
- [32] Belin T., Epron F., Mat. Sci. Eng. B, 119, 2005, 105-118.