

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Keemia Instituut

Liis Laumets

**SÜSINIKNANOTORUDE JA POLÜMEERIDE
KOMPOSIITFIIBRID**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: PhD Jevgeni Šulga

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

Töös kasutatud lühendid:	4
1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	7
2.1 Polümeerid.....	7
2.1.1 Mõisted.....	8
2.1.2 Polümeeride liigitus	9
2.1.3 Füüsikalised omadused	9
2.1.4 Keemilised omadused	10
2.1.5 Mehaanilised omadused.....	11
2.1.6 Komposiitmaterjalid.....	11
2.2 Polüakrüülnitriil (PAN).....	12
2.2.1 Süsinikkiud ehk süsinikfiibrid.....	13
2.3 Süsiniknanotorud (CNT)	15
2.3.1 Nanotorude mehaanilised omadused.....	15
2.3.2 Nanotorude puhastamine.....	16
2.3.3 Nanotorude funktsionaliseerimine	17
2.4 Süsiniknanotorude/polümeeride komposiitfiibrid	18
2.4.1 Süsiniknanotorude dispergeerimine	18
2.5 Elektropinnimine.....	19
Ekperimentaalne osa	20
2.6 Kasutatud ained	20
2.7 Süsiniknanotorude puhastamine katalüsaatorist.....	21
2.8 Nanotorude töötlemine klorosulfoonhappega	21
2.9 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine	23
2.9.1 Funktsionaliseerimine COOH-rühmadega.....	23
2.9.2 Funktsionaliseerimine SO ₃ -rühmadega.....	23
2.9.3 Funktsionaliseerimine kloroetaanhappega	24

2.10	Nanotorude lahuse valmistamine.....	25
2.11	Nanotorude ja polümeeri komposiitlahuste valmistamine.....	25
2.12	Fiibrите tõmbamine.....	27
3.	Katsetulemuste analüüs.....	28
3.1	Funktsionaliseerimine.....	28
3.2	Nanotorude dispersioon polümeermaatriksis	31
4.	Tulemus.....	32
4.1	Fiibrid	32
5.	Kokkuvõte ja järeldused.....	35
6.	Perspektiivid töö jätkamiseks.....	36
7.	Summary	37
8.	Tänuavaldused.....	38
9.	Kasutatud kirjanduse loetelu	39

Töös kasutatud lühendid:

CNT	süsiniknanotoru (carbon nanotube)
D-CNT	nanotorud, mis on töödeldud klorosulfoonhappega (debundled carbon nanotube)
D-CNT-A	funktsionaliseeritud nanotorud, mis on töödeldud kloroetaanhappega ja NaOH-ga. (debundled carbon nanotube treat with acetic)
D-CNT-SO ₃	funktsionaliseeritud nanotorud, mis on töödeldud klorosulfoonhappega (debundled carbon nanotube with SO ₃)
DMSO	dimetüül sulfoksiid (dimethyl sulfoxide)
MWCNT	mitmeseinaline süsiniknanotoru (multiwalled carbon nanotube)
PAN	polüakrüülnitriil (polyacrylonitrile)
PDDA	polüdüallüüldimetüülammoonium kloriid (polydiallyldimethylammonium chloride)
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop (scanning electron microscope)
SWCNT	üheseinaline süsiniknanotoru (single walled carbon nanotube)

1. Sissejuhatus

Süsiniknanotorudele (CNT) hakati pöörama tähelepanu eelmise sajandi lõpu poole ja kuni tänaseni on nad suure huviorbiidi all. CNT-de väljapaistvad mehaanilised, elektrilised ja termilised omadused on teinud neist lootustandvad kandidaadid leidmaks rakendusi paljudes erinevates eluvaldkondades, sealhulgas polümeersete komposiitmaterjalide valmistamisel. [1]

Süsiniknanotorude kasutamine täiteainena polümeermaatriksis annab materjalile uued omadused. Süsiniknanotorude ja polümeeri komposiitide tugevuse kohta oli hiljuti välja antud artikkel, kus nanotorud muutsid komposiidi 10 korda tugevamaks sama raskuse juures kui nanotorudeta. Venitati CNT-sid, et nad paremini seonduksid polümeermaatriksiga [2]. Siit tulebki arusaam, et kui tahetakse edukalt välja töötada CNT komposiitmaterjale, on kõige esimene ja oluline etapp komponentidest homogeense dispersiooni saamine. CNT dispergeerimine polümeerses maatriksis on üsnagi keeruline ja raskendatud seoses tugevate π - π ja van der Waalsi jõududega. Probleemi lahendamiseks kasutatakse intensiivset segamist, nanotorude funktsionaliseerimist ning lisandite lisamist, et valmistada võimalikult head dispersiooni. Saavutatud ühtlane nanotorude jaotumine polümeerses lahuses andis võimaluse elektrospektroskoopia nanofiibrid, mis sisaldavad nanotorusid. Kuigi süsiniknanotorusid saab segada paljudesse erinevatesse polümeeridesse, valiti antud töö mahu tõttu üks polümeer, millega uuriti nanotorude jaotumist polümeermaatriksis. Polümeeriks valiti polüakrüülnitriil, sest selle kohta pole niivõrd palju kirjandust.

Käesoleva töö eesmärgiks seati

- süsiniknanotorude ja polüakrüülnitriili komposiitfiibrite väljatöötamine

Eesmärgi saavutamiseks tuli lahendada järgmised ülesanded:

- välja töötada meetodid nanotorude ühtlaseks jaotumiseks polümeermaatriksis;
- elektrospektroskoopia tõmmata fiibrid, mis sisaldavad süsiniknanotorusid;
- karakteriseerida saadud kiudude struktuurilisi omadusi.

Töö uudsuseks saab välja tuua keskkonnasõbraliku DMSO kasutamine kui lahustina, leiti tegutsemisviis oma sünteesitud CNT-de puhastamiseks, töötati välja meetodika pikkade orienteeritud nanotorude kimpude lahti löömiseks ja rakendati neid polümeersesmaatriksis ning prooviti läbi erinevate protsesside ja lisandite koostõju nanotorude dispersiooni saamiseks polümeeris.

Töös kasutati nii kirjanduses toodud protokolle kui tehti originaalseid protseduure. Esimestega omandati eksperimentaalsed kogemused (vt lk 22) ja teistega püüti parandada tulemit (vt lk 21), et viia see enam analüüsitavale kujule.

Autori osa töös oli kirjanduse uurimine, keemiliste protsesside läbiviimine ja pidevalt erinevate käsitletud protsesside edasimineku kontrollimine.

Töö koosneb sissejuhatusest, kirjandus ülevaatest, eksperimentaalsest osast, kokkuvõttest, kirjandusviidetest ja lisadest, kuhu on lisatud mõned pildid katseseadmetest ja lahustest, mis näitavad erinevate protsesside ja lisandite mõju nanotorude dispersioonile polümeermaatriksis.

2. Kirjanduse ülevaade

Kirjanduse ülevaate koostamiseks viidi läbi otsingud märksõnadega *carbon nanotubes and polymer composite fibers* järgmiste otsingumootoritega Scopus ja Web of Knowledge.

Samuti jälgiti asjakohaseid uusimaid teadussaavutusi hiljutiste uudisartiklite kaudu eespoolmainitud märksõnade järgi.

Peale internetist saadavate artiklite, kasutati ka nii eesti kui ka inglise keelseid raamatuid.

Võrguväljaandeid kasutati vähe ja ettevaatlikult, kuna nendes sisalduv info ei pruugi olla usaldusväärne ja võib olla tõlgendatud olmeajakirjanike poolt.

2.1 Polümeerid

Polümeerid on ühendid, mida leidub nii meie ümber kui ka meie sees. Nad on põhialusteks elusorganismides nii proteiinidena, nukleiinhapetena ja polüsahhariididena. Ehituses kasutakse polümeerimaterjale nii betoonilisandina, soojusmaterjalina kui ka komposiittoetustalades. Koduses majapidamises leidub polümeere vaipades, kardinates, prügikastides, veetorudes, aknaklaasides, jääkuubiku alustes ja patjades. Transpordis leiavad need ühendid aina suuremat kasutust õhusõidukites, sõiduautes, laevades ja kaubavagunites. Kommunikatsiooni valdkonnas moodustavad polümeerid olulise osa mobiiltelefonides, televiisorites, arvutites, ajalehtedes ja optilistes fiibrites. Isegi meie toit ei jää polümeeridest puutumata; liha, juurviljad, leib ja küpsised - kõik sisaldavad suuremal või vähemal määral polümeere. Fakt on see, et on ebatõenäoline igapäevaselt tegutseda ilma polümeeridega kokku puutes. [3]

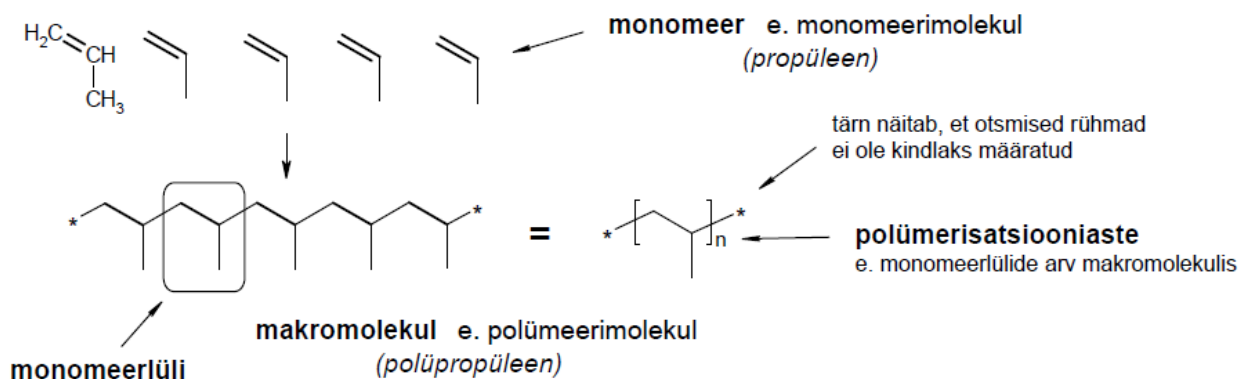
Juba üle sajandi olid teadlased avastanud polümeeride omapäraseid omadusi ja aastaks 1920 kujunes ühine arusaam, et polümeeris koosnevad väikestest molekulidest, mis on füüsikaliste jõududega seotud agregaadid. Esmakordselt sõnastas saksa keemik Hermann Staudinger polümeeride struktuuri aastal 1920. Ta uskus, et polümeerid koosnevad väga suurtest molekulidest. Need omakorda sisaldavad pikaahelalisi molekule, kus lihtsad keemilised ühendid on seotud kovalentse sidemega. Samuti oli ta esimene, kes võttis kasutusele terminid polümerisatsioon ja makromolekul e. "kõrgpolümeer". Sealt edasi hakati täpsemalt mõistma polümeeride olemust. [4]

2.1.1 Mõisted

Polümeer on kõrgmolekulaarne aine, mis koosneb makromolekulidest. Polümeeri mõiste pärineb kreeka keelest: *poly* - palju, *meros* - osa. Makromolekul on suure molekulmassiga molekul, mille põhialustala koosneb paljukordselt korduvatest lülidest, mis tulenevad väikese molekulmassiga ühendistest. Enamikel juhtudel tähendab see seda, et makromolekul koosneb paljudest üksteisega kovalentselt seotud monomeerlülidest, mis pärinevad väikestest molekulidest – monomeeridest.

Monomeer ehk monomeerimolekul on madala molekulmassiga molekul, mis võib polümeriseeruda ja selle tulemusel olla makromolekuli põhistruktuuri koostisosaks. Teisiti väljendades on monomeer polümeeri lähteaineks olev madalamolekulaarne ühend, mis saab moodustada kovalentseid sidemeid vähemalt kahe naabermolekuliga. [3,5]

Makromolekuli iseloomustab suhteline molekulmass ja polümerisatsiooniaste, mis on monomeerlülide arv makromolekulis (e. mitu monomeerimolekuli on ühinenud moodustamaks makromolekuli). Piiri, millisest polümerisatsiooniastmest või molekulmassist alates võib hakata molekuli vaatlema kui makromolekuli ja makromolekulide kogumit kui polümeeri, ei saa täpselt määratleda; pealegi sõltub see väga oluliselt konkreetse ühendi füüsikalise-keemilistest omadustest.



Joonis 1. Makromolekuli ja monomeeri vahelist seost kirjeldav skeem. [6]

Polümerisatsioon ehk polümeerumine on keemiline protsess, milles madala molekulaarse ühendi molekulid ühinevad üksteisega moodustades kõrgmolekulaarse ühendi. [6]

2.1.2 Polümeeride liigitus

Polümeere liigitatakse väga mitmete parameetrite alusel. Kõige lihtsam liigitus on jagada polümeerid orgaanilisteks ja anorgaanilisteks. Piir on üsnagi ebaselge, kuigi on ka täpsem formuleering, mille kohaselt on polümeer anorgaaniline, kui selle peaaheas on vähem kui 50% aatomeid, mis esinevad kõige rohkem orgaanilistes molekulides. (st C, N või O).

Teine väga üldine liigitus põhineb polümeeride päritolul. Nii saame nimetada polümeere järgnevalt:

- a) looduslikud polümeerid ehk biopolümeerid, mis sünteesitakse elusorganismide elutegevuse tulemusel
- b) tehispolümeerid, mis on looduslikud polümeerid, mida on inimese poolt teadlikult keemiliselt töödeldud, et muuta nende omadusi
- c) sünteetilised polümeerid, mis on sünteesitud inimese poolt tehistingimustes suhteliselt väikese molekulmassiga lähteühenditest – monomeeridest.

Sünteetiliste polümeeride väga levinud liigitus on seotud nende termomehaaniliste omadustega:

- a) termoplastid - tihti mainitud kui plastikud, mis on lineaarsed või hargnenud polümeerid, mida saab kujundada erinevatesse vormidesse, kasutades protsesse nagu survevalu ja pressimine.
- b) elastomeerid – ristseotud kummist polümeerid, mida saab kergelt venitada suure pingega all ja mis koheselt taastavad oma endise oleku kui vabastada pingest.
- c) termoreaktiivsed plastid – on tavaliselt jäigad võrkpolümeerid, kus ahela liikuvus on ristsiduvate ahelatega suuresti piiratud.

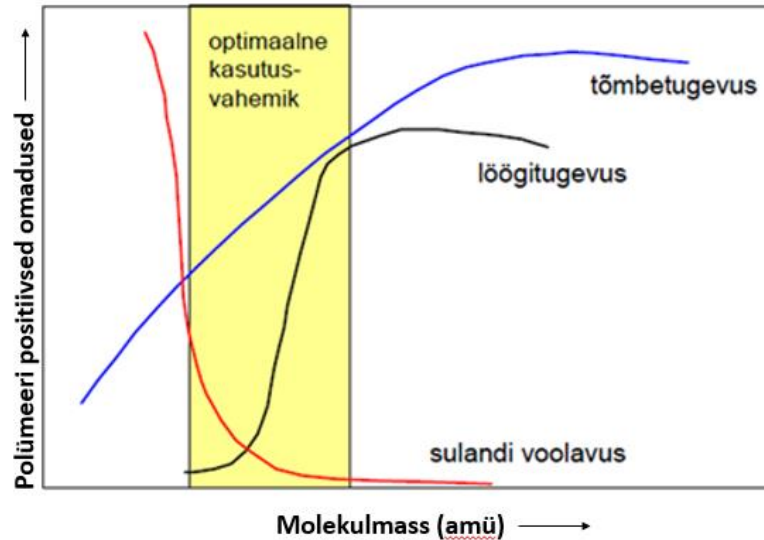
Sama loogika põhjal saab eristada veel ka plastseid ja vedelaid polümeere. [4,6]

2.1.3 Füüsikalised omadused

Polümeeri omadused sõltuvad oluliselt selle struktuurist. Kuna polümeeridel on ilmatu kogus erinevaid struktuure, siis sellest tulenevalt on ka polümeeride füüsikalised omadused mitmesugused.

Molekulmassist ehk polümeerahela lülide arvust sõltuvad polümeeride mitmed omadused, nagu lahustuvus, viskoossus, tugevus ja vastupidavus, tõmmatavus, kristallumisomadused ja voolavustemperatuur. Polümeeri omaduste sõltuvus molekulmassist ei ole ühtne. Kui mõned

polümeeri omadused muutuvad molekulmassi kasvades pidevalt, siis teistel on mingi kriitiline molekulmassi piirkond, millest alates omadus enam oluliselt ei muutu, kolmandatel aga esineb maksimum. [4,5,6]



Joonis 2. Molekulmassi mõju termoplastse polümeeri omadustele [6]

2.1.4 Keemilised omadused

Polümeerid on nagu kõik teised keemilised ühendid, millele on iseloomulikud mitmesugused keemilised reaktsioonid ja muundumised. Kuna polümeerimolekul on hiiglaslike mõõtmete ja keerulise struktuuriga, siis tema molekuli külgrühmad pole võrdselt kättesaadavad reaktsioonideks. Teine iseärasus tuleb sellest, et polümeerides saab ühtaegu olla palju erinevaid funktsionaalrühmi, millede paiknemine üksteise suhtes ja vastastikmõju võib põhjustada näiteks põiksidemete ja küllastumatuse teket või tsüklilis moodustamisi. Kolmas eripära on intramolekulaarsed reaktsioonid, kus makromolekulides võivad toimuda intramolekulaarsete põiksidemete teke ja tsüklistumine, reageerides omavahel mitmed ühe ja sama molekuli erinevates piirkondades paiknevad rühmad. [7,8]

Polümeeride keemiline töötlemine on raskendatud, sest nende lahused on tihti kõrge viskoossusega ja polümeeri osakeste difusioon lahuses ning segunemine on aeglane. Polümeermaterjalide korral tuleb arvestada veel lisatud stabilisaatorite, täiteainete, pastifikaatorite ja värvainete keemilist iseloomu ja võimalikke reaktsioone. [7,8,9]

2.1.5 Mehaanilised omadused

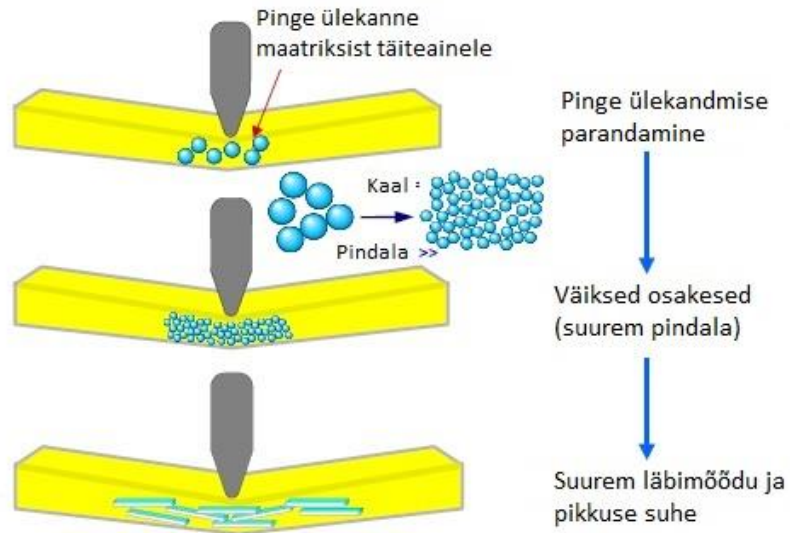
Kõige peamine põhjus, miks üldse polümeere kasutatakse on see, et neil on hämmastavalt unikaalsed mehaanilised omadused. Oluline on teada, kuidas materjal käitub väliste mehaaniliste jõudude mõjul. On ka teisi olulisi tegureid, mis puudutavad materjali keemilist ja termilist püsivust, töödeldavust, ohutust ja hinda. Materjali mehaaniliste omaduste alla kuuluvad kõvadus, sitkus, löögikindlus, tõmbe-, painde- ja väändetugevus, väsimustugevus ehk vastupidavus perioodiliselt mõjuvale jõule või pikemaajalisele staatilisele jõule, deformeeritavus ja deformatsiooni iseloom, järelandmiskiir, kulumiskindlus, kuju püsivus, hõõrdetegur ja mitmed tehnoloogiliselt tähtsad omadused, nagu tõmmatavus, sulandi viskoossus jms. Kõik need omadused sõltuvad materjali keemilisest koostisest ja struktuurist, temperatuurist ning lisaks veel konkreetse eseme kujust ja selle valmistamise tehnoloogiast. [3,4,5]

2.1.6 Komposiitmaterjalid

Komposiitmaterjal ehk komposiit on heterogeenne materjal, mis koosneb vähemalt kahest komponendist. Üheks komponendiks on täiteaine, mis aitab muuta materjali tugevust, kestvust, vastupidavust ja teisi tööomadusi. Kui kombineerida pehmet ja elastset materjali kõva täiteainega muutub materjal tugevamaks ja sitkemaks. Selleks, et materjal täiteaine lisamisel tugevneks, peab ta tugevalt seonduma tema ümbritseva polümeermaatriksiga. Seetõttu peab aktiivne täiteaine moodustuma maatriksis omamoodi sõlmpunktid, kus täiteaine osakeste abil on kokku seotud erinevad ahelad, suurendades sellega materjali sitkust ja tugevust. [3,6]

Polümeermaatriksi ja täidise vaheliste sidemete tugevdamiseks, töödeldakse täiteainet mõnikord eelnevalt keemiliselt või mehaaniliselt või kasutatakse maatriksina sobivaid funktsionaalrühmi sisaldavaid polümeere, mis seonduvad täidise näiteks keemiliste sidemete abil. Lisaks vähendab täiteaine ahelate liikumisvabadust ja orienteerub täiteaineosakesi pinna lähedale. [3,6,9]

Komposiidi tugevus ja sitkus sõltuvad täiteainesisaldusest ja selle maatriksiga kokkupuute pinna suuruselt, samuti täiteaineosakeste kujust ja kiudude korral nende orientatsioonist maatriksis. Üldjuhul on materjali omadused seda paremad, mida väiksemad on täiteaineosakesed ja mida ühtlasemalt need on maatriksis jaotunud. [3,9]



Joonis 3. Pinge ülekandmine [10]

Komposiitmaterjalides on ülekantud rakendatud pinge polümeermaatriksist tugevale ja jäigale täidisainele. Pinge kandub üle paremini kui täidise osakesed on väikesed, sest suurem pind puutub tõhusamalt kokku täiteaine kontsentratsiooniga. Veel enam, kui neil osakestel on suur laiuse ja pikkuse suhe (nõela, kiu või lehe kujuga), siis on neil võime paremini peatada pinge levikut maatriksis. [10]

2.2 Polüakrüülnitriil (PAN)

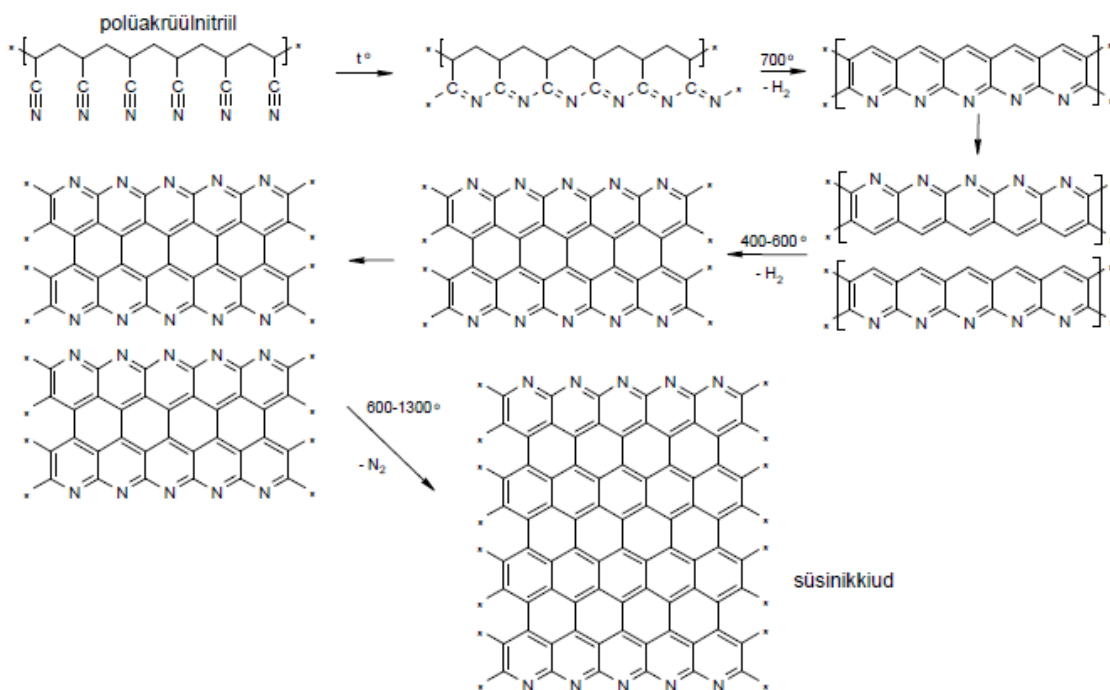
Polüakrüülnitriil on semikristalliline polümeer, mis on väga tugev ja jäik. Kõige levinum viis PANi saamiseks on polümeerimisel emulsioonist. Tema headeks omadusteks on kulumis-, niiskus- ja ilmastikukindlus. Peamiselt kasutatakse sünteeskiu valmistamiseks. Väga levinud on mitmete akrüülnitriili kopolümeerid ja nende segud, nagu näiteks SAN (stüreeni ja akrüülnitriili kopolümeer). PAN on lähteaineks väga tugevate ja kuumakindlate süsinikkiudude tootmisel, mida kasutatakse peamiselt ülitugevates ja -kergetes, kuumuskindlates komposiitmaterjalides. [5,6]

2.2.1 Süsinikkiud ehk süsinikkiud

Süsinikkiudid töötati välja esmakordselt 1960ndatel ja nüüd on nad ülemaailmselt kasutuses komposiitmaterjalides. [11] Süsinikkiud on kerged, suure mehaanilise tugevusega ja suure jõudlusega materjal. Seepärast neid kasutatakse laialdaselt lennunduses, kosmose tööstuses, sporditarvetes ja vabaaja kaupades. Nende suur kergus aitab vähendada toodete kaalu. [12]

Suurem osa süsinikkiude on valmistatud PANi prekursorist ehk lähteainest, mis on akrüülfiiber. PANil põhinevad süsinikkiud on tugevamad kui mõnede teiste prekursorite baasil tehtud süsinikkiud. [13]

Enne süsinikkiudude kasutusele võtmist, tuleb nad stabiliseerida, karboniseerida ja grafiidistada kindlatel tingimustel.



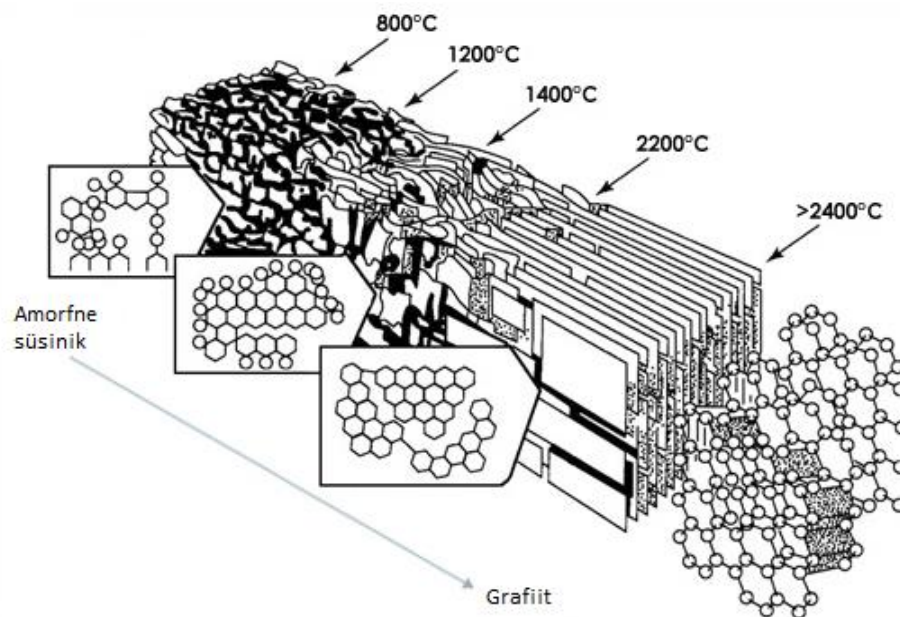
Joonis 4. Karboniseerimine [6]

Akrüülnitriil polümeriseerub läbi süsinik-süsinik kaksiksideme, moodustades lineaarse makromolekuli, mis sisaldab nitril rühmi. Kuna nitril rühmad on küllastamata, võib kindlal temperatuuril kuumutades toimuda täiendav polümeriseerumine. [14] Seda protsessi nimetatakse stabiliseerimiseks, kus termoplastne PAN muutub tükkliliseks ühendiks.

On leitud, et stabiliseerimisprotsess on väga oluline PAN fiibrите tugevuse tõstmiseks. Stabiliseerimine viiakse tavaliselt läbi 200-300°C juures õhu või hapniku atmosfääris, kus toimuvad mitmed keemilised reaktsioonid nagu tsükliiseerimine, deoksüdeerimine, dehüdrogeenimine, aromatiseerimine, oksüdeerumine ja sidumine, mille tulemuseks on konjugeeritud redelstruktuur. [15] Samuti peavad stabiliseerimise tingimused olema väga paigas. Kui temperatuur on liiga kõrge, siis fiibrid võivad üle kuumeneda ja sulada või isegi põleda. Teisest küljest, kui temperatuur on liiga madal, reaktsioonid võivad olla aeglasemad ja stabiliseerumine võib olla mittetäielik, millest tulevad kehvad süsinikkiibrid.[16]

Pärast stabiliseerimist karboniseeritakse kiud kõrgemal temperatuuril inertses atmosfääris. Karboniseerimisel toimub eelkõige struktuuri aromaadne kasvamine ja lisandidest vabanemine temperatuurivahemikus 1000-1500°C. Karboniseerimise tingimused on ka tähtsad, et saada paremate omadustega süsinikkiude. Kuumutamise ajal kiudude läbimõõt kahaneb, süsinikstruktuur hargneb, vabanedes lämmastikust ja suureneb kiu tugevus. [13]

Kui on vaja edasi parandada mehaanilisi omadusi – kiud grafitiseeritakse. Grafiidistamisel toimub süsiniku grafiitstruktuuri reguleerimine ja kiu sisemiste kovalentsete sidemete arvu suurendamine. Grafiidistatakse temperatuuril nagu näiteks 3000°C, kuna siis on 99% PANi fiibritest moodustunud süsinikstruktuuri. [13,16]



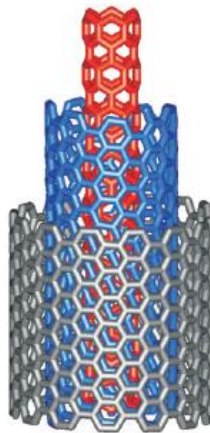
Joonis 5. Grafiitvõre moodustumine [17]

Aastast aastasse püütakse kiudude omadusi veel paremaks muuta komposiit tehnoloogias, seega on hakatud aina enam lisama süsiniknanotorusid polüakrüülnitriili, et saada veel vastupidavamad fiibrid.

2.3 Süsiniknanotorud (CNT)

Rohkem kui pool sajandit tagasi leiti esimesed vihjed süsiniknanotorude eksistentsi kohta. Süsiniknanotorude olemasolu tuvastamisele aitas kaasa uute võimaste mikroskoopide leiutamine varajates 80ndates. See pani aluse nanotorude omaduste uurimisele ja nende erinevate rakenduste leidmisele.

Süsiniknanotorud on silindri kujulised makromolekulid, mille raadius on vaid mõni nanomeetrit. Nende torude seinad koosnevad heksagonaalsetest süsinikaatomistes, mis on analoogsed grafiidi aatomite pinnaga. On olemas nii üheseinalisi kui ka mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Üheseinalised süsiniknanotorud (SWCNT) saab visualiseerida kui grafiidi lehte toru kujul, diameetriga 0,4 kuni 3 nm. Mitmeseinalised süsiniknanotorud (MWCNT) on mitmest lehest koosnevad torud, mille diameeter võib ulatada kuni mõned sajad nm. [18]



Joonis 6. Mitmeseinaline süsiniknanotoru [18]

2.3.1 Nanotorude mehaanilised omadused

Süsiniknanotorudele annab mehaaniliselt tugevad omadused just süsinike vahel olevad σ -sidemed, mis on keemilistest sidemetest kõige tugevam. Seetõttu on nanotorud väga tugevad pikki oma

telge. Nii teoreetiliselt kui ka eksperimentaalselt on tõestatud, et süsiniknanotorud on isegi teemandist tugevamad [19]. CNT-de tugevus sõltub diameetrist: mida suurem diameeter, seda nõrgem nanotoru. Kuna MWCNT koosneb üksteise sisse paigutatud SWCNT-st, siis omab ta suuremat elastsuskonstanti, kuid seoses van der Waalsi jõudude poolt põhjustatava torude nihkumisega vähenevad struktuuri mehaanilised omadused. Samuti tugevus sõltub ka defektide arvust nanotoru pinna: mida rohkem defekte, seda nõrgem nanotoru. [20]

Peale selle, nanotorud on üllatavalt elastsed, mida reeglina tugev materjal ei ole. Nanotorud võivad taluda kuni 15%-list venitust enne purunemist, kui enamik suure kõvadusega materjalid purunevad juba venitamisel 1% algsest olekust. Selline nanotorude unikaalne omadus tuleneb sp^2 hübridisatsioonist. [20]

Tabel 1. Materjalide mehaanilised omadused [19]

Materjal	Young`i moodul (GPa)	Tõmbetugevus (GPa)	Tihedus (g/cm³)
SWCNT	1054	~150	1,33
MWCNT	1200	~150	2,6
Teemant	1040	90-225	3,5
Grafiit	350	2,5	2,1

Süsiniknanotorudele on omane suur painduvus ja väike tihedus, mis annavad ülimalt suure tõmbetugevuse ja elastsuse nendega armeeritud materjalidele.

2.3.2 Nanotorude puhastamine

Kõige rohkem nanotorusid kasvatatakse metalsetel katalüsaatoritel. Metalseteks katalüsaatoriteks on tihti koobaldi, nikkli või teiste metallide ja oksiidide segud.

Nanotorude puhastamine oleneb paljultki, millise katalüsaatoriga on tegemist ja milliste süsiniknanotorudega, kas SWCNT-d või MWCNT-d. Tavaliselt SWCNT-sid ei ole hea töödelda tugeva happega, et eemaldada metalseid kobaraid, sest võib nanotorusid vigastada. Veelgi enam pole hea kasutada kõrget temperatuuri, kuna nanotorud kipuvad lagunema. Seega jääb vaid üle puhastada SWCNT-d anorgaanilistest metallidest ultrahelivanni kasutades, mis eemaldab

osakesed grafeeni kihilt. MWCNT-d võivad kuni 50% oma massist sisaldada katalüsaatorit. Metall osakesed jäävad suletud grafiidi kihtide vahele kinni. Oksüdeerimine aga võib põhjustada kahjustusi lahtiste torude otstes kui ka külgsentel. [21]

Igale katalüsaatorile on keemiliselt omane viis temast vabanemiseks. Tuleb leida kesktee, kus ei tehta liiga nanotorudele vaid katalüsaatorile, ning kasutades õigeid protsesse saadaksegi puhtad nanotorud.

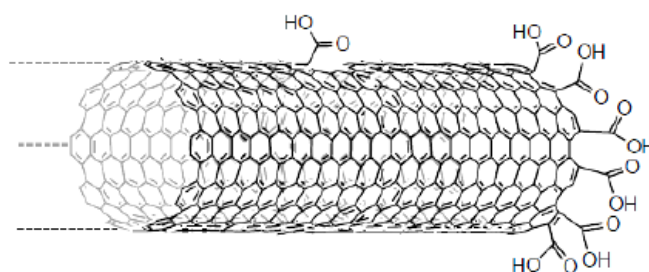
2.3.3 Nanotorude funktsionaliseerimine

Süsiniknanotorusid funktsionaliseeritakse, et aidata eristada pooljuhtmaterjale metallilistest, puhastada nanotorudelt pärit süsinikku lisandeid ja mis kõige olulisem, parandada CNT dispersiooni lahuses. [22]

Funktsionaliseerimine võib olla kovalentne ja mittekovalentne.

Kovalentse funktsionaliseerimisel karboksüül- ja hüdroksüülrühmad on laialdaselt kasutuses, kuna neid on lihtne tekitada oksüdeerimistööluse käigus. Oksüdatiivselt sisse viidud karboksüülrühmad on kasulikud hilisemate modifikatsioonide juures, kuna nad on võimelised kovalentselt siduma molekule läbi amiid- ja estersidemete.

Nanotorude oksüdeerimist saab läbi viia ultraheli töölusega kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe segus. Selline töötus söövtab mööda seinu augukesed/defekte, kuhu karboksüülrühm end seob. Lõpp tulemuseks on nii seinad kui ka torude otsad kaetud funktsionaalrühmadega. [21]



Joonis 7. Karboksüülrühmad nanotorul [21]

Samuti on laialdaselt kasutatud ka pliidil kuumutamist mitu tundi kontsentreeritud kemikaalides nagu HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , H_2O_2 või gaasi faasis töötlemist.

Mittekovalentne funktsionaliseerimine on füüsikaline adsorptsioon või polümeeri haakumine süsiniknanotoru pinnale, mis saab võimalikuks tänu nõrkadele van der Waalsi jõududele või π - π sidemetele. Sel protseduuril kasutatakse surfaktante, mis „pakivad“ ennast nanotorude pinnale, et parandada lahustatavust. Meetodi eeliseks võrreldes kovalentse funktsionaliseerimisega on nanotorude ideaalse struktuuri säilimine. [23]

2.4 Süsiniknanotorude/polümeeride komposiitfibrid

CNT/polümeer komposiitfibrid on tõmmanud palju tähelepanu süsiniknanotorude omapäraste omaduste pärast. Siiski süsiniknanotorude kasutamine täidisena on väga piiratud, kuna on küsimusi nende dispersiooni stabiilsuses ja nende faasidevaheliste vastastikmõjudes, mis on van der Waalsi ja π - π jõududest ajendatud. Kuigi CNT-d on tõhus tädisaine parandades polümeermaatriksi omadusi nagu näiteks tõmbetugevust, survetugevust, väsimust, vastupidavust, elektrijuhtivust, soojusjuhtivust, lahusti vastupanu, vähendab soojuses kokkutõmbumist ja paljud muud, on tema tugevate omaduste tõttu nanotorudel vilets dispersioon, madal orientatsioon ja madalad interaktsioonid polümeermaatriksiga. [11,24,25]

2.4.1 Süsiniknanotorude dispergeerimine

Suurim väljakutse on valmistada homogeenne süsiniknanotorude dispersioon polümeerses maatriksis, sealhulgas nanotorude modifitseerimine ja süsiniknanotorude/polümeer komposiitide tootmise meetodid. Süsiniknanotorude modifitseerimine võib teostada mitmel viisil nagu näiteks kasutada pindaktiivset ainet ja keemilist funktsionaliseerimist. CNT-d töötlemine mitte ioonse pindaktiivseainega ei pruugi moodustada homogeenet dispersiooni kõigis polümeer maatriksites ja lahustes, lisaks lisatud ained võivad interakteerida polümeeriga ja muuta tema omadusi. Keemiline funktsionaliseerimine on näidanud tõhusat dispersiooni paremaks muutumist, sest funktsionaalsed rühmad süsiniknanotorude pinnal tekitavad eemaletõukamise jõude, mis vähendavad van der Waalsi jõude mõju. [26]

Süsiniknanotorud on tihti pundardes nende valmistamise ja puhastamise protsessi tõttu. On välja mõeldud palju meetodeid, kuidas parandada CNT dispergeeritavust. Need meetodid saab jagada

kolmeks kategooriaks: vahetu segamine, keemilise pinna muutmine ja kolmanda komponendi lisamine abistamiseks dispersiooni. [27]

Vahetult segamisprotseduuris segatakse CNT-d polümeeriga mehaanilist jõudu kasutatades, nagu näiteks intensiivne mehaaniline segamine või töötlemine ultraheliga. See on kõige mugavam meetod, et saavutada süsiniknanotorude dispersioon, kuigi dispersiooni kvaliteet on sageli mitterahuldav. [27]

Süsiniknanotorude keemilise pinna modifitseerimine algab tugevate hapete või oksüdeerijatega töötlemisest. See jätab hapnikurikkaid funktsionaalrühmi nanotorude seintele, otstesse ja defektide aladele. Funktsionaalsed rühmad võivad täiendada keemilist sidumist polümeeriahelaga. Kovalentne sidumine võimaldab parandada CNT-de lahustumist ja samuti suurendada ühilduvust täiteaine ja polümeermaatriksi vahel. Kuid oksüdatiivne tötlus kipub häirima konjugeeritud elektronstruktuuri, lühendama CNT-sid ja halvendama süsiniknanotorude elektrilisi ja mehaanilisi omadusi. [27]

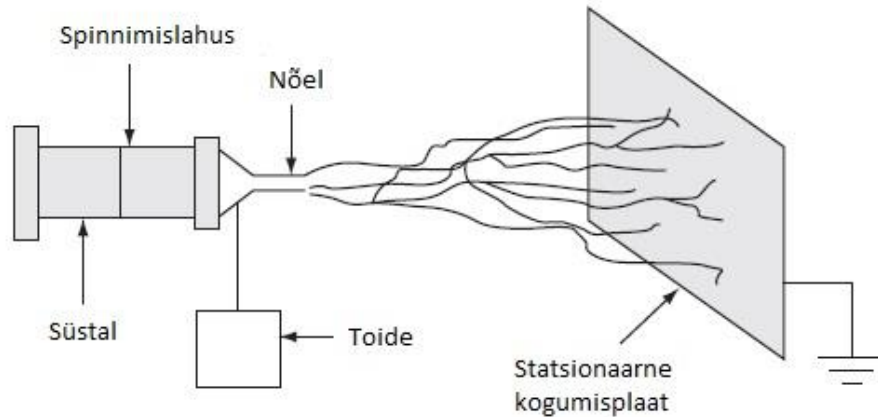
Kolmandat komponenti lisatakse lahusesse, et hajutada nanotorud polümeerses maatriksis. Kolmas komponent võiks olla pindaktiivne aine, polüelektrolüüt või pindaktiivne aine nagu plokk-kopolümeer. Need kemikaalid adsorbeeruvad CNT-de seintele ultrahelitöötamise käigus ja dispersioon on stabiliseeritud elektrostaatilise vastastikmõju poolt, mis on nanotorude ja adsorbeerunud pindaktiivse aine vahel. Kuigi mitte-kovalentne funktsionaliseerimisprotseduur on efektiivne, pindaktiivse aine kasutus võib takistada torude omavahelist kontakti või interakteerimist maatriksiga. [27]

2.5 Elektropinnimine

Elektropinnimisprotsessi kasutatakse laialdaselt tööstustes, et toota fiibreid, nendest omakorda ja sageli samas protsessis filtreid, membraane, optilisi ja elektroonilisi tooteid. See on suhteliselt lihtne meetod, kuidas saab toota polümeerkiude polümeerlahusest läbimõõduga vahemikus mõnest kümnest nanomeetrist kuni mõne mikromeetrini.

Fiiber tekib siis, kui elektriline jõud polümeerlahuse pinnal ületab pindpinevuse ja põhjustab elektriliselt laetud joa välja viskamise. Lahusti aurustub ja juga liigub õhus, jättes maha laetud polümeerkiu, mis koguneb ebaregulaarselt juhtivale aluspinnale.

Saadud kiudude omadusi määrab koosmõju lahuse parameetrite ja elektrostaatiliste jõudude vahel. Need näitajad on: viskoossus, pindpinevus, kontsentratsioon, spinnitava lahuse dielektrilised omadused ja protsessi parameetrid nagu lahuse kiirus, mis nõela otsast välja pigistatakse, ning pinge nõela ja metalse elektroodi vahel. Ka ümbritseva keskkonna parameetrid on teine kord olulised, nagu näiteks temperatuur, õhuniiskus, õhu liikumiskiirus elektrospinnimiskambris. Kõik need mõjutavad ühtlaste fiibrite teket. [28]



Joonis 8. Spinnimisprotsess[28]

Spinnimisel tekib kõige enam probleeme tilkadega. Tilgad on kui kõrvalproduktid, aga kui neid juba liiga palju tuleb, siis ei saa kuidagi rääkida enam fiibritest. Lahuse viskoelastust, joa laengutihedus, lahuse pindpinevus - need on peamised tegurid, mis mõjutavad tilkade teket fiibrite asemel. Seega mida suurem viskoossus ja mida suurem laengujaotus, seda vähem tilku. [29,30] Eduka elektrospinnimise läbiviimisel on vaja sobiva viskoossusega ja dispersiooniga lahust, millest saab tõmmata mikro- ja nanofiiberid.

Ekperimentaalne osa

2.6 Kasutatud ained

- MWCNT: valmistatud TÜ Füüsika Instituudi NSFL laboris
- PAN: ostetud firmast Sigma-Aldrich
- DMSO: ostetud firmast Merck
- Tee ekstrakt: valmistatud rohelist teest Füüsika Instituudis

- Klorosulfoonhape: ostetud firmast Sigma-Aldrich
- Kloroetaanhape: ostetud firmast Alfa Aesar GmbH & Co KG
- NaOH: ostetud firmast Sigma-Aldrich

2.7 Süsiniknanotorude puhastamine katalüsaatorist

Kasutatud seadmed:

- Väike köögiahi kuivatamiseks
- Teflonist sisekestaga autoklaav

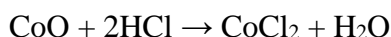
MWCNT puhastamine:

Meie MWCNT kasvatati alumiiniumoksiidi ja koobaltoksiidi katalüsaatorisegu abil.

MWCNT pandi 6M NaOH lahusesse ja kuumutati 4 tundi 200 °C juures, sest teflon materjal laguneb kõrgemal temperatuuril. Kuna nanotorud sisaldasid katalüsaatorist alumiiniumoksiidi (Al₂O₃) jääke, siis naatriumhüdroksiidiga kuumutades peaks mingi osa Al₂O₃-st lagunema.



Hiljem pesti nanotorud 6M HCl lahusega läbi, et koobaltoksiidist (CoO) vabaneda, mis on üks nanotorude katalüsaatori jääkidest.



Lõpuks nanotorud pesti destilleeritud veega kuni pH=7 saavutamiseni ja jäeti Petri tassile mitmeks tunniks ahju 70° C juurde kuivama.

2.8 Nanotorude töötlemine klorosulfoonhappega

Puhastatud süsiniknanotorud töödeldi klorosulfoonhappega, et lüüa nanotorude puntrad laiali. Füüsika Instituudi NSFL laboris sünteesitud nanotorud on pikad ja orienteeritud, mille tõttu CNT-de puntrad on suured ja tihedad. Sellepärast on ka süsiniknanotorude dispergeeritavus raskendatud polümeerses lahuses.

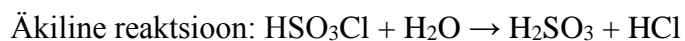
Kasutatud seadmed:

- Kaal KERN ALS 220-4N
- Ultrahelivann DADI DA-968

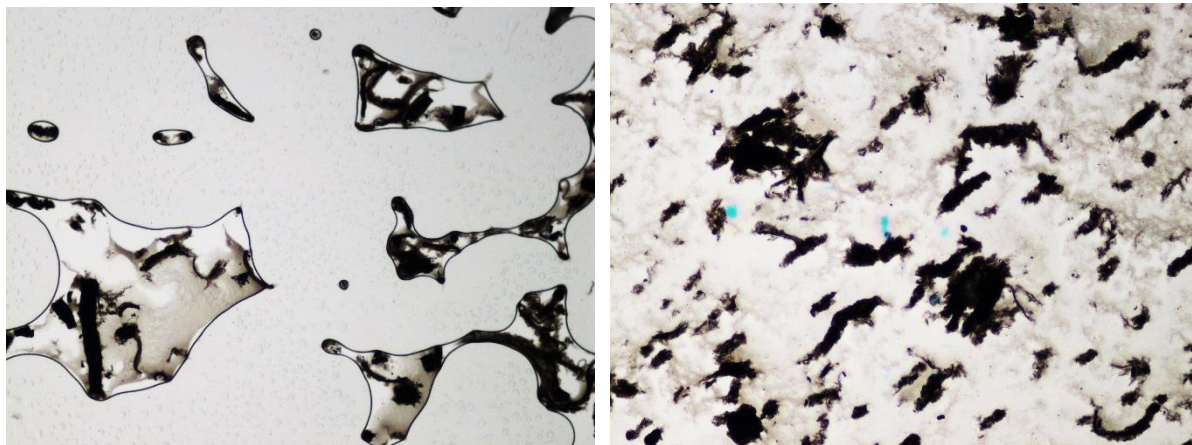
Eesmärk oli nanotorusid töödelda nii, et nad moodustuks võimalikult hea dispersiooni polümeerse lahusega.

MWCNT töötlemine:

125 mg puhastatud nanotorusid, lisati katseks vajaminevasse kogusesse klorosulfoonhappesse ja sonikeeriti ultrahelivannis 1 tund, et moodustuks parem nanotorude dispersioon lahuses. Viimast tilgutati 500 ml destilleeritud vette, et lahjendada happe kontsentratsiooni. Klorosulfoonhappe omab ägedat reaktsiooni kokkupuutes veega, mis lõi nanotorude puntrad rohkem laiali. Ning juba selle tulemusena van der Waalsi jõud nanotorude vahel olid kergelt takistatud, aidates disperseeritavust oluliselt parandada.



Seejärel filtreeriti nanotorud, mis pandi Petri tassile ja kuivatati ahjus 70 °C juures ööpäeva jooksul.



Joonis 9. Tavalised nanotorud (10x suur.) Joonis 10. Happega töödeldud nanotorud (10x suur.)

2.9 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine

2.9.1 Funktsionaliseerimine COOH-rühmadega

Nanotorusid funktsionaliseeriti COOH- ja OH-rühmadega, sest need rühmad aitavad väikest viisi kovalentselt seonduda polümeeri endaga.

Kasutatud seadmed:

- Kaal KERN ALS 220-4N
- Magnetsegajaga pliit IKA C-MAG HS 4
- Ultrahelivann DADI DA-968
- Köögiahi Severin

MWCNT funktsionaliseerimine:

Kaaluti 0,5 g klorosulfoonhappega töödeldud MWCNT ja viidi ümarkolbi ning valati peale hapete segu, mis koosnes 10 ml väävelhappesest ja 20 ml lämmastikhappesest. Segu sonikeeriti ultrahelivannis 10 minutit, kuna kuivatatud nanotorud on kokku pressitud siis 10st minutist piisas, et ultrahelilained laiali ajaks nanotorude kimpe. Saadud segu kuumutati magnetsegajal jahutiga varustatud pliidil 80-90 °C juures 4 tundi, mis on optimaalne aeg saavutamaks funktsionaalrühmade olemasolu nanotorude peale. Peale kuumutamist lahjendati segu ning filtreeriti läbi kõvastatud paberfiltril. Nanotorusid pesti destilleeritud veega, kuni pH oli umbes 7, mida kontrolliti indikaatorpaberiga. Nanotorud kuivatati Petri tassil üks öö ahjus 70 °C juures.



Joonis 11. Nanotorude funktsionaliseerimise seade

2.9.2 Funktsionaliseerimine SO₃-rühmadega

Nanotorud funktsionaliseeriti SO₃-rühmadega, sest taheti COOH ja OH- rühmadega nanotorude pundardest lahti saada. Lisades funktsionaliseeritud karboksüül- ja hüdroksüülrühmadega süsiniknanotorud klorosulfoonhappesse, aitas hape tugeva reaktsiooniga veega nanotorude

puntraid vähendada. Hiljem tõepoolest HSO_3Cl reageeris OH ja COOH- rühmadega ja kattes nanotorude pinda SO_3 -rühmadega, mis aitas ka lahustuvusele tugevasti kaasa.

Kasutatud seadmed:

- Kaal KERN ALS 220-4N
- Ultrahelivann DADI DA-968

MWCNT funktsionaliseerimine:

Võeti 250 mg funktsionaliseeritud karboksüül- ja hüdroksüülrühmadega nanotorusid, lisati katsesse vajamineva kogusesse klorosulfoonhappesse ja sonikeeriti ultrahelivannis 1 tund, et hape mõjuks nanotorudele. Tilgutati lahust vaikselt 500 ml destilleeritud vee sisse, et lahjendada happe kontsentratsiooni ning hiljem filtreeriti nanotorud hapest. Nanotorud oli pestud mitu korda destilleeritud veega kuni saavutati pH 7. Lõpp tulemuseks saadi sulfiidrühmadega nanotorud, mis pandi Petri tassile ja kuivatati ahjus $70\text{ }^\circ\text{C}$ juures öö päeva.

2.9.3 Funktsionaliseerimine kloroetaanhappega

Funktsionaliseeritud COOH ja OH-rühmadega süsiniknanotorud funktsionaliseeriti kloroetaanhappega, et hüdroksüülrühmadest tekitada karboksüülrühmad. Mida rohkem karboksüülrühmi on nanotorude küljes, seda paremini nanotorude dispergeeruvad polümeersesmaatriksis.

Kasutatud seadmed:

- Kaal KERN ALS 220-4N
- Ultrahelivann DADI DA-968

MWCNT funktsionaliseerimine:

Võeti 125 mg funktsionaliseeritud karboksüül- ja hüdroksüülrühmadega nanotorusid, lisati 3 g kloroetaanhapet ja 3 ml 3M NaOH lahust, et järelejäänud hüdroksüülrühmad muunduksid karboksüül rühmadeks. Sonikeeriti ultrahelivannis 20 minutit, mis võiks olla optimaalne aeg nanotorude pundarde laiali ajamiseks. Hiljem kuumutati pliidil magnetsegajaga 1,5 tundi $80\text{ }^\circ\text{C}$ juures, et reaktsioon toimuks. Pärast kuumutamist filtreeriti nanotorud ja pesti destilleeritud veega

kuni saavutati neutraalne keskkond. Nanotorud pandi Petri tassile ja kuivatati ahjus 70 °C juures öö päeva.

2.10 Nanotorude lahuse valmistamine

Valmistati nanotorude lahus DMSOs eesmärgiga hiljem täpsem nanotorude hulk kaaluda. Kui tehti 1% CNT-de lahus DMSOs, siis hiljem tuli kaaluliselt võtta 1/5 lahusest, et saada meile vajalik 0,2% CNT-de lahus. Kui lihtsalt kaaluda 0,2% jaoks vajaminevat nanotorude kogust, oleks meie kaaluga määramispiirkond tulnud liiga suur.

Nanotorud disperseeriti DMSOs ultrahelivanni ja sondi abil. Ultrahelivannis ultraheliga töödeldes, lüüakse nanotorudest moodustunud suuremad tükid laiali, et siis hiljem sondiga ühtlaseks lahuseks sonikeerida.



Joonis 12. Nanotorude dispersioon DMSOs pärast sonikeerimist.

2.11 Nanotorude ja polümeeri komposiitlahuste valmistamine

Valmistati erinevad komposiitlahused, et siis hiljem teha kindlaks, millisel lahusel on parim nanotorude jaotumine polümeermaatiksis ja millega saab ühtlasemad fiibrid.

Kasutatud aparatuur:

- Kaal KERN ALS 220-4N
- Ultrahelivann DADI DA-968
- Magnetsegajaga pliit IKA C-MAG HS 4

- Mikser Thinky ARE-250

Valmistati kümme erinevat lahust.

Tabel 2. Lahused

Proov	Erinevad nanotorud	CNT % PANi suhtes	PAN % DMSO suhtes	Ekstrakt	Polüelektrolüüt, PDDA
1	D-CNT	0,2	10	-	-
2	D-CNT	0,2	10	1:10	-
6	D-CNT-SO3	0,2	10	-	-
5	D-CNT-SO3	0,2	10	1:10	-
7	D-CNT-SO3	0,2	10	-	1:4
3	D-CNT-A	0,2	10	-	-
4	D-CNT-A	0,2	10	1:10	-
2.1	D-CNT	0,1	10	1:10	-
5.1	D-CNT-SO3	0,1	10	1:10	-
7.1	D-CNT-SO3	0,1	10	-	1:4

Detailine tegevus:

Kõiki proove valmistati sama eeskirja järgi. Lahustega 1,3,6,8 tegutseti järgmiselt: Võeti 0,4 mg nanotorusid, lisati 2,2 mg PAN pulbrit ja 2 g DMSO lahust. Sonikeeriti ultrahelivannis 1 tund. Lahusele lisati 0,22 g PAN pulbrit, kuumutati magnesegajaga 90 °C juures 50 minutit.

Lahustega 2,4,5, mis sisaldasid ekstrakti, toimiti järgmiselt: Võeti 0,4 mg nanotorusid, lisati 2,2 mg PAN pulbrit, 4,4 mg ekstrakti ja 2 g DMSO lahust. Sonikeeriti ultrahelivannis 1 tund. Lahusele lisati 0,22 g PAN pulbrit, kuumutati magnesegajaga 90 °C juures 50 minutit.

Lahust 7 teostati järgnevalt: Võeti 0,4 mg nanotorusid, lisati 2,2 mg PAN pulbrit, 1,6 mg PDDA-d ja 2 g DMSO lahust. Sonikeeriti ultrahelivannis 1 tund. Lahusele lisati 0,22 g PAN pulbrit, kuumutati magnesegajaga 90 °C juures 50 minutit.

Lahust 2.1, 5.1 ja 7.1 toimiti täpselt samamoodi nagu lahustega 2,5 ja 7, ainukese vahega, et nendesse lisati 0,2 mg nanotorusid.

Kõigist lahustest võeti proovid klaaside vahele, et uurida millises lahuses on kõige paremini nanotorud ühtlaselt jaotunud. Hiljem pandi 3 minutiks lahused sügavkülma, et muuta lahused veel viskoossemaks. Pärast mikseriga segamist 15 minutit 2000 rpm juures ja nii kaks tsüklit järjest. Peale mikseriga segamist võeti proovid klaasivahele, et uurida mikseri segamismõju lahusele.

Tegevused koos seletustega:

Valmistati erinevad komposiitlahused, et siis hiljem teha kindlaks, millisel lahusel on parim nanotorude jaotumine polümeermaatiksis ja millega saab ühtlasemad fiibrid. Komposiitlahuste valmistamiseks valiti PAN, erinevaid tüüpe nanotorusid ning osadele lahustele lisati ka lisandeid, kuna eesmärgiks on valmistada võimalikult hea dispersiooniga lahus, millest saab vastupidava fiibri tõmmata. Algselt lisati CNT ja DMSO lahusele 1% PANi DMSO suhtes, et stabiliseerida lahust. Samuti kui lahus sisaldab vaid 1% PANi, siis sai läbi viia ultrahelisonniga tsüklid, mis muutis lahuse oluliselt ühtlasemaks. 1% PANi lahus pole üldse nii viskoosne kui 10% ja tänu sellele annab teda paremini ultrahelisonniga segada. Sonniga ja ultrahelivanniga töödeldi lahuseid niikaua kui reaktsiooninõud keerutades ei olnud nanotorude agregate näha. Hiljem lisati ülejäänud PAN, et saada 10% -line PANi lahus DMSOs. Lahuseid kuumutati pliidiil 90 kraadi juures, et PAN paremini lahustuks.

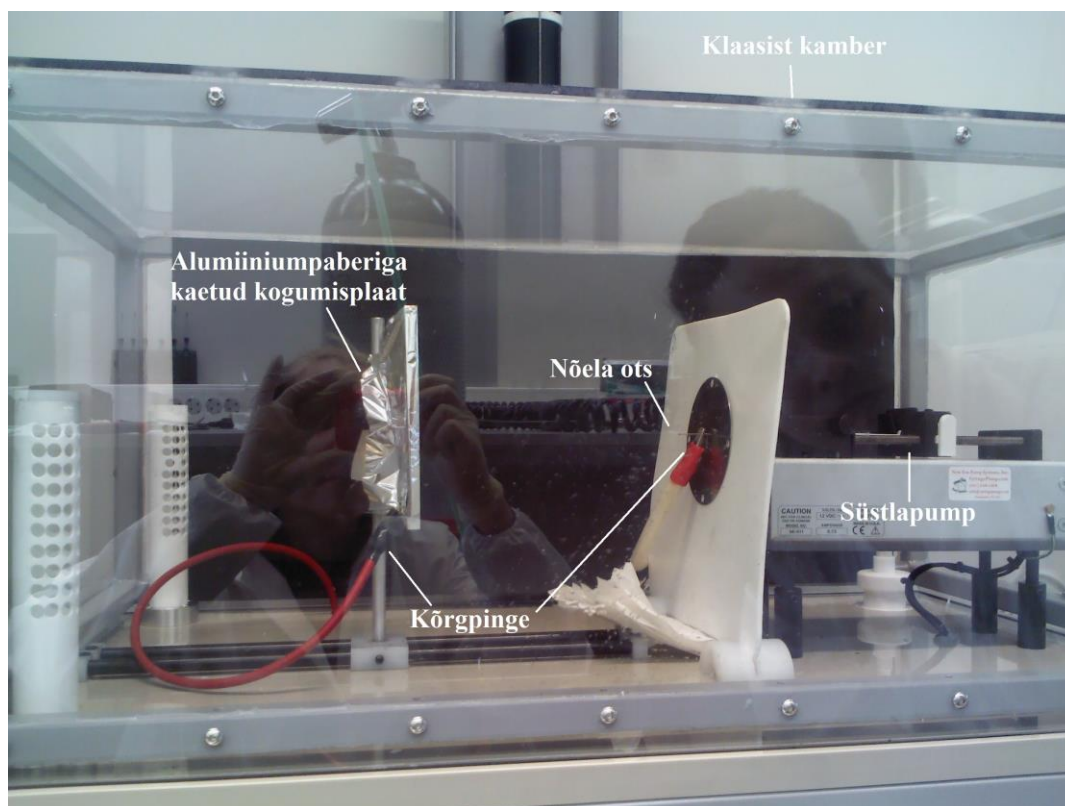
Komposiidi valmistamisel on oluline segamine. Kõiki lahuseid segati planetaarmikseriga kahestes tsüklites. Kuna tegemist on väga viskoossete lahustega, siis ultraheli kasutamine enam ei olnud võimalik. Seepärast planetaarmikser on üks parimaid variante, kuna see segab lahuseid erineva viskoossusega, tiheduse, kuju ja mõõtmetega.

Dispergeeritavust veel paremaks muuta, lisasime lahustesse lisandeid ja uurisime nende mõju lahusele. Lisanditeks olid roheline tee ekstrakt ja polüelektrolüüt PDDA.

2.12 Fiibrite tõmbamine

Fiibrid tõmmati eesmärgiga hiljem nende omadusi uurida, kui nad sisaldavad süsiniknanotorusid. Lahus tõmmati süstla sisse ja paigaldati see NE-500 programmable OEM süstlapumba külge. Arvutiga juhitud süstlapump pressis lahuse süstlast välja, samal ajal lisati pinget nii palju, et nõela otsa moodustunud tilga pealt tõmmati fiibrid, mis koguti maandatud metallplaadile. Katsed teostati nii, et nõela ots ja metallplaadi vahekaugus oli 20 cm, sest selle kauguse juures tulid fiibrid

kõige sobivamad meie jaoks. Pinget erinevate lahustega varieeriti, et hakkaks moodustuma ühtlased fiibrid. Pinge jäi vahemikku 11,2 kuni 16,5 kV.



Joonis 13. Elektrosppinnimis seade

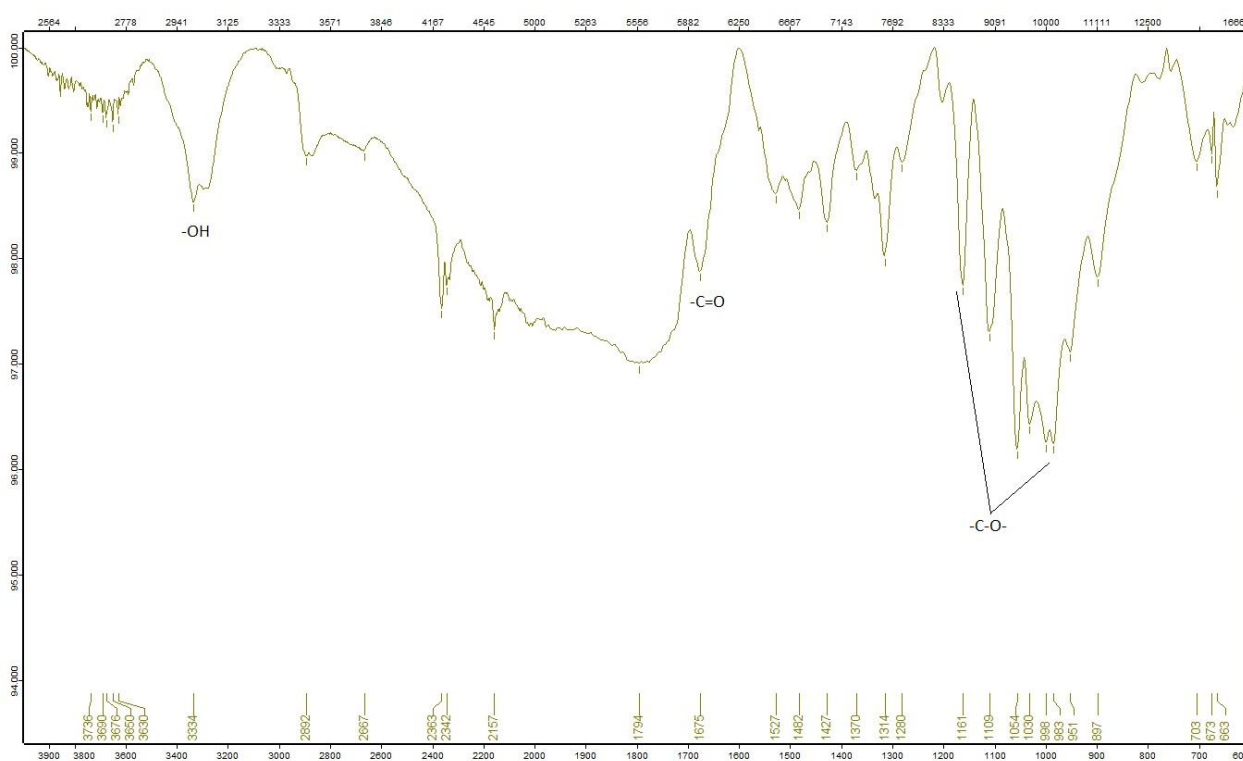
Fiibrid kuumutati 500°C-ni, et SEM-ga tõestada nanotorude olemasolu fiibris.

3. Katsetulemuste analüüs

3.1 Funktsionaliseerimine

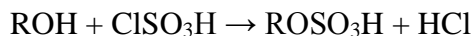
MWCNT funktsionaliseeriti kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe 2:1 seguga [31,32]. Eelnevalt puhastati ja töödeldud klorosulfoonhappega nanotorud pandi kohe kontsentreeritud hapete segusse neljaks tunniks keema. Selle eesmärgiks on tekitada karboksüül- ja hüdroksüülrühmad nanotoru pinnale. Nanotoru pinnale tekkinud rühmade arv sõltub reaktsiooni ajast ja temperatuurist. Mida pikem aeg, seda suurem on funktsionaliseerimisaste, aga seda rohkem

ka kahjustatakse nanotorusid. Jooniselt 14 on näha IR spektri järgi, et töödeldud nanotorud sisaldavad OH- ja COOH-rühmi, aga C=O-de piik oli madala intensiivsusega, mis viitab COOH-rühmade madala kontsentratsioonile.

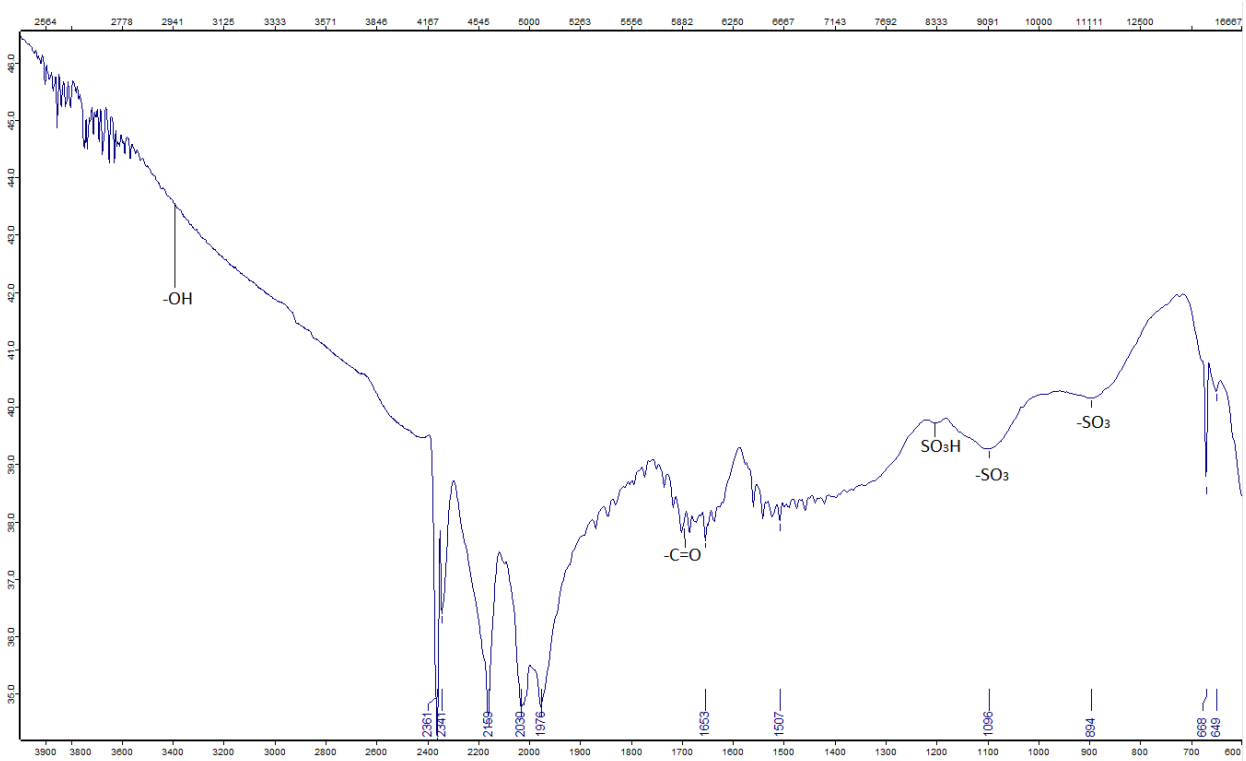


Joonis 14. IR-spekter COOH-rühmadega süsiniknanotorudest

MWCNT, mis olid COOH- ja OH-rühmadega, funktsionaliseeriti ka klorosulfoonhappega. Nanotorud pandi happesse ja sonikeeriti ultrahelivannis 1h. Kui juba nanotorude ja happe lahus tilgutati vette, tekitas see ägeda reaktsiooni, sest klorosulfoonhape on superhape. Ägeda reaktsiooni tagajärjel löödi nanotorude puntrad rohkem laiali, mille tulemusel nad paremini lahustest jaotusid. Joonisel 15 on näha IR-spektrilt, et kuigi OH-rühmad kadusid peaaegu et täielikult, mis võib tuleneda HSO₃Cl omasele reaktsioonile OH-rühmaga:

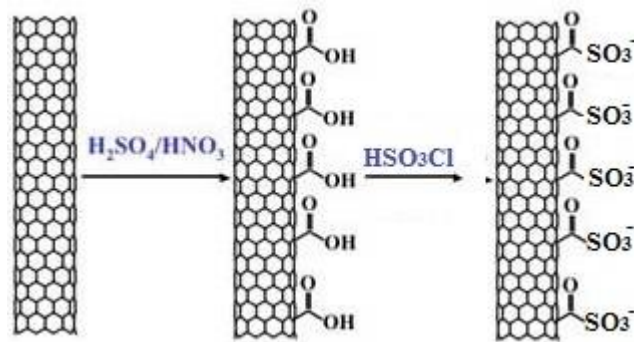


Samamoodi, C=O piik kahanes, mis viitab COOH-rühmade vähesusele. Spektrilt saab välja lugeda, et CNT külge olid haakunud sulfiidrühmad. Olemasolevad SO₃-rühmad aitasid väga hästi kaasa nanotorude dispersioonile polümeersesmaatriksis.



Joonis 15. IR-spekter SO₃-rühmadega süsiniknanotorudest

Mitmel viisil keemiliselt funktsionaliseeritud nanotorud näitasid dispersiooni paranemist, sest funktsionaalsed rühmad CNT-de pinnal takistasid van der Waalsi tõmbejõudusid nanotorude vahel ja suurendasid interaktsioone maatriksi faasis.



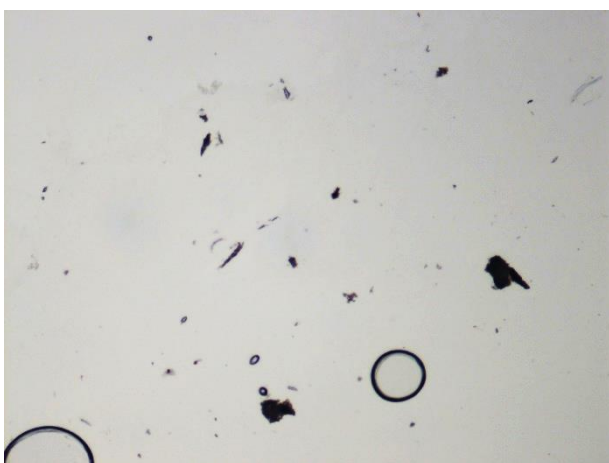
Joonis 16. MWCNT oletatavad funktsionaliseerimisrühmad.

3.2 Nanotorude dispersioon polümeermaatriksis

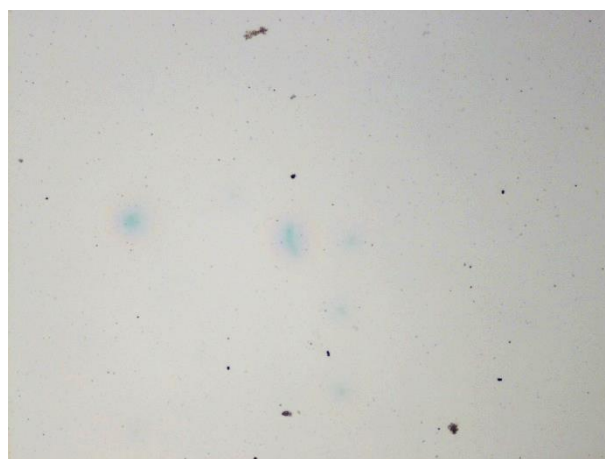
Kasutatud aparatuur:

- Optiline mikroskoop Nikon eclipse E200

Nanotorude disperseerimise hindamiseks võeti proovid lahustest ja asetati kahe mikroskoobi klaasi vahele. Proove uuriti optilise mikroskoobiga, kasutades altvalgustust. Iga proovi uuriti suurendusega 4x, 10x ja 40x.



*Joonis 17. 0,2wt% D-CNT-SO₃
10% PAN/DMSO enne segamist (10x)*



*Joonis 18. 0,2wt% D-CNT-A 10%
PAN/DMSO 1:10 ekstrakt pärast
segamist (10x)*

Joonisel 17 on näha, et lahus, mida pole mikseriga segatud, sisaldab nanotorude puntraid, mis takistavad ühtlase lahuse saamist. Kasutatud funktsionaliseeritud sulfiidrühmadega nanotorud on komposiidis erinevate suurustega, mis näitab lahuse ebaühtlast kooslust.

Joonisel 18 on tegemist lahusega, kuhu on lisandiks lisatud roheline tee ekstrakt ja hiljem ka mikseriga segatud. Tulemuseks on väikeste CNT agregaatidega lahus, mis tõestab piisavalt hea dispersiooni saamist. Järelikult, mitmete meetodite koosmõjul suudame saavutada homogeense süsiniknanotorude esinemise polümeermaatriksis.

Lisas 2 on pilt 3, mis iseloomustab lahust enne segamist mikriga. On märgata, et nanotorud on suurtes kobarates, aga pildil 4, kus lahus on mikseriga segatud, on nanotorude suured tihedad

puntrad väikesteks löödud või lahti rohkem rebitud. Seega võib julgelt väita, et segamine planetaarmiksriga aitab oluliselt ühtlase lahuse valmistamisele kaasa.

Lisas 2 on pildid proovidest 1, 3 ja 6, kus on näha, et proovis 1, kus kasutati klorosulfoonhappes töödeldud CNT-sid, oli süsiniknanotorude puntrad suuremad ja tihedamad kui lahustes 3 ja 6, kus kasutati erinevate funktsionaalrühmadega nanotorusid. Järelikult funktsionaalrühmadega nanotorude jaotus lahuses on veidi parem kui tavalistel nanotorudel.

Lisas 2 olev pilt 4 iseloomustab komsposiiti, kus pole mingeid lisandeid lisatud. On näha, et lahus sisaldab nanotorude kobaraid. Kuid pildil 7, kuhu on lisatud 10 korda rohkem roheline tee ekstrakti kui nanotorusid, saab täheldada puntrad on moondunud niidistikuks ja neid on juba hulga parem lahustada polümeermaatriksis. Seega võib väita, et ekstrakt aitab nanotorude kobaraid moonutada nii, et nad disperseeruvad paremini polümeerses lahuses.

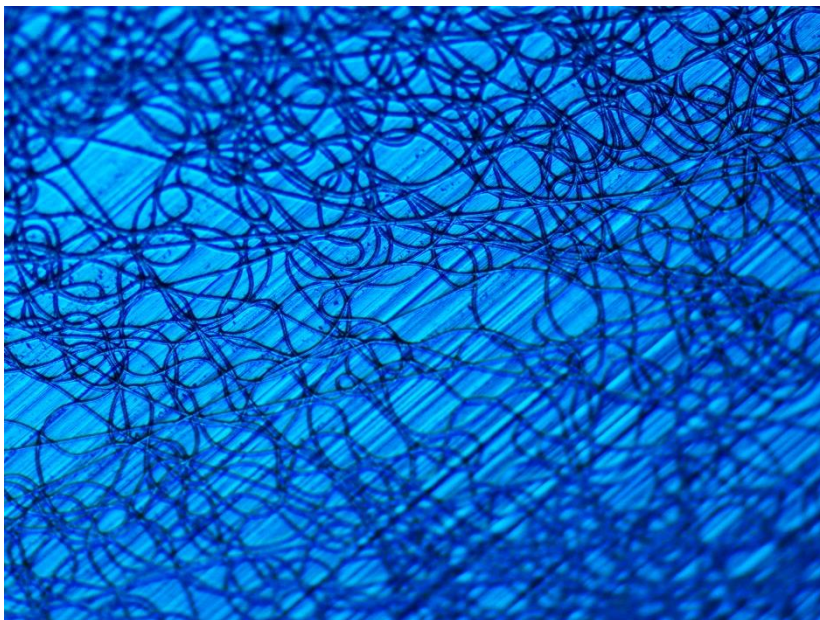
Täpselt sama moodi nagu roheline tee ekstraktiga on ka polüelektrolüüdiga lahustes CNT-d moodustunud niitjateks nagu näha pildilt 8. Lahus number 6 pilt 7, mis sisaldab väiksemaid süsiniknanotorude puntraid, on halvema disperseeritavusega, kuna kobaraid ei ole üldse nii lihtne lahuses ühtlustada kui niitjaid nanotorusid.

Kõigi katsetuste põhjal võib väita, et mida rohkem erinevaid meetodeid koos kasutada, seda parema nanotorude disperseeritavuse lõpptulemusena polümeermaatriksis saadakse.

4. Tulemus

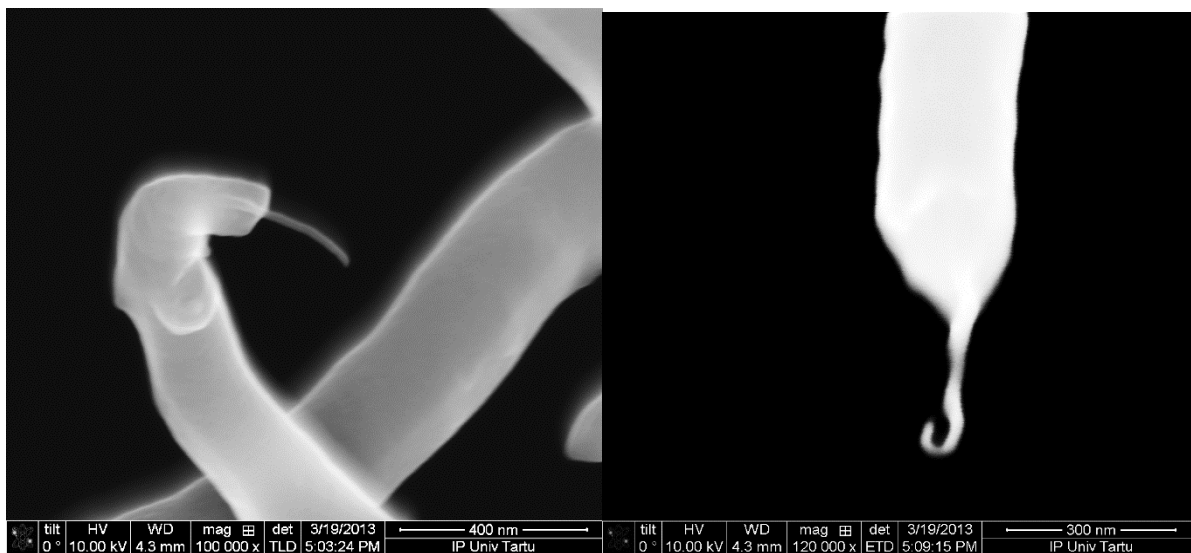
4.1 Fiibrid

Elektrospinnimisega saadi fiibrid, mille diameeter varieerus 100 – 200 nm, kohati ka 500 nm. Fiibrite diameetri paksus juba sõltub elektrospinnimisprotsessi parameetritest. Nendeks parameetriteks on lahuse kiirus, nõela otsa diameeter, nõela otsa kaugus kollektoralusest, pinge nõela ja metallise elektroodi vahel jms. Antud fiibrite juures rakendati kõrgepinget 11,2 kuni 16,5 kV, oleneb mis pinge juures hakkab spinnitav lahus fiibreid moodustuma. Nõela kauguse ekraanist oli 20 cm, mis ka jäi erinevate eksperimentide juures konstantseks.

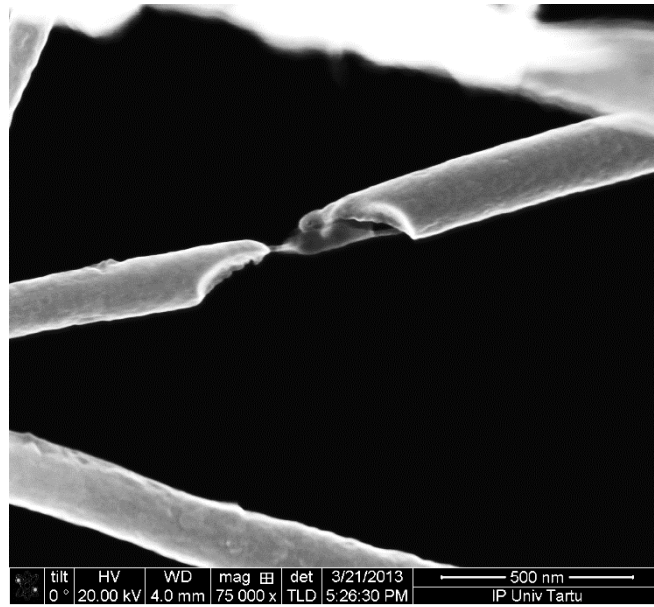


Joonis 19. Elektropinnitud süsiniknanotorude ja polümeeri fiibrid (40x suurendus)

Pärast fiibrите karboniseerimist on näha SEMiga, et kiud sisaldavad nanotorusid. (vt jooniseid 20,21,22).



Joonis 20 ja 21. Nanotoru polümeerfiibris



Joonis 22. Nanotoru polümeerfibris

5. Kokkuvõte ja järeldused

Sissejuhatuses püstitatud eesmärk

- süsiniknanotoru/polüakrüülnitriili komposiitfiibrid saavutati planeeritud mahus.

Eesmärgini jõudmiseks lahendati järgmised ülesanded:

- lahendati nanotorude ühtlase dispersiooni probleem polümeermaatriksis;
- saadud segust tõmmati elektrospinnimisseadmega nanodimensioonides fiibrid;
- saadud fiibrid karakteriseeriti.

Selleks töödeldi välja erinevatest süsiniknanotorudest komposiitlahused, kombineerides nii kirjanduses kasutatud protseduure (vt lk 23, 24) kui ka uusi lähenemisi (vt lk 21,22) katsetades. Viidi läbi süsiniknanotorude keemiline töötlemine happega, nende funktsionaliseerimine erinevate rühmadega, erinevate meetodikate kasutamine nagu näiteks segamine mikseriga, ultrahelivanniga ja sondiga parema CNT-de dispersiooni saamiseks polümeermaatriksis ning fiibrите tõmbamine elektrospinnimismeetodiga. Polümeermaatriks sisaldas vähemalt 0,1% süsiniknanotorusid. Töö tulemused kanti ette TÜ Füüsika Instituudi üliõpilasstipendiumi konkursil.

Tööst tehti järgmised järeldused:

- välja töödeldud meetodika aitas nanotorude katalüsaatoritest olulisel määral vabaneda;
- keemiliselt happega töödeldud pikad orienteeritud süsiniknanotorude kimbud dispergeeruvad enam kui töötlemata puhastatud nanotorud;
- lahustina sobis väga hästi keskkonnasõbralikum DMSO;
- saavutati hea nanotorude dispersioon polümeermaatriksis kui CNT osa on 0,1% massist ;
- elektrospinnimisega tõmmati fiibrid, mille diameetrid on nanoskaalas;
- elektronmikroskoobiga tuvastati süsiniknanotorude olemasolu väljatöötatud fiibrите.

6. Perspektiivid töö jätkamiseks

Töös saavutatud esialgsed tulemused on üldjoontes igati positiivsed ja väärivad edasi arendamist. Töö jätkamisel on soovitatav laiendada funktsionaalrühmade ja polümeeride valikut ning täpsustada parameetreid vastavalt saadud mehaanilistele omadustele. Enam tuleb eesmärgiks seada väljatöötatud materjalide kasutusvõimaluste laiendamisele. Oluliseks momendiks on seejuures tehnoloogia valikul selle hind. Viimast silmas pidades tuleb otsida alternatiivi polümeeri armatuurile, näiteks püüda asendada süsiniknanotorud Al_2O_3 nanofiibritega.

7. Summary

Carbon nanotube and polymer composite fibers

by Liis Laumets

The aim of this work was:

- to prepare PAN/CNT composite;
- to achieve an homogeneous dispersion of nanotubes in polyacrylonitrile;
- to electrospun durable fibers;
- to characterize elaborated fibers.

In this work:

- CNT purification was performed;
- chemical treatment with chlorosulfonic acid of carbon nanotubes was carried out;
- functionalisation COOH- and OH-groups of carbon nanotubes was explored;
- functionalisation SO₃-groups of carbon nanotubes was examined;
- several mixing methods (mixing with planetar mixer, ultrasonication) were carried out to prepare PAN/CNT composites;
- the dispersion of nanotubes in polymermatrix was observed;
- carbon nanotubes in fibers were visualized with electron microscope.

Conclusion:

- catalysts purification of carbon nanotubes was succesful;
- chemically treated with acid carbon nanotube bundles were more outspread;
- a good dispersion of 0,1% of carbon nanotubes in polymermatrix was succeeded;
- environmentally friendly DMSO as solvent was adapted well enough;
- a fine nanofibers were spun with electrospinning;
- carbon nanotubes in fibers were detected with electron microscope .

8. Tänuavaldused

Abi eest käesoleva töö teostamisel soovib autor tänada oma juhendajat Jevgeni Šulga.

Autori tänu kuulub ka Kati Kongile, kes aitas valmistada fiibreid.

Suur tänu Ants Lõhmusele, kes aitas töö vormistamisele kaasa.

Autor soovib ka tänada Eesti Nanotehnoloogia Arenduskeskust.

Käesoleva töö teostamisest toetati ETF8377, ETF8420.

9. Kasutatud kirjanduse loetelu

1. Prusty, G.; Swain, S.K. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in polyacrylonitrile-co-starch copolymer matrix for enhancement of electrical, thermal and gas barrier properties. *Polym. Composites*. **2013**, 34, 3, 330-334.
2. Wang, X.; Yong, Y. Y.; Li, Q. W.; Bradford, P. D.; Liu, W.; Tucker, D. S.; Cai, W. Wang, H. Yuan, F. G.; Zhu, Y. T. Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites. *Mater. Res. Lett.* **2012**, 1, 1, 19-25.
3. Carrahet, C. E. *Introduction to polymer chemistry*. Taylor & Francis Group: Florida, 2006.
4. Young, R.J.; Lovell, P.A. *Introduction to polymers*. Chapman & Hall: London, 1991.
5. Talvik, Agu-Tõnis. *Kõrgmolekulaarse ühendite struktuur*. Tartu, 1992.
6. Loog, O.; Timotheus, H.; Järv, J. *Orgaanilised polümeerid*. Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2012.
8. Stevens, M.P. *Polymer Chemistry*, Oxford University Press: New York, 1999, pp 1-551.
7. Christjanson, P. *Polümeeriteaduse alused*, TTÜ Kirjastus: Tallinn, 2003, pp 1-120.
9. Cristjanson, P. *Polümeerimaterjalid I*. TTÜ Kirjastus: Tallinn, 2006.
10. Filler = Something cheap to take up space?
<http://www.gemmechem.com/solutions/SolutionsInfo.asp?NewsID=38> viimati uuendatud 17.05.2013
11. Chae, H.G.; Sreekumar, T.V.; Uchida, T.; Kumar, S. A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber. *Polymer*. **2005**, 46, 10925-10935.
12. Maradur, S. P.; Kim, C. H.; Kim, S. Y.; Kim, B.-H.; Kim, W. C.; Yang, K. S. Preparation of carbon fibers from lignin copolymer with polyacrylonitrile. *Synthetic Met.* **2012**, 162, 453-459.
13. Rahaman, M.S.A.; Ismail, A.F.; Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, 92, 1421-1432.
14. Yilmaz, B. Y.; Akbulut, U.; Toppare, L. Electrochemically obtained insulating and conducting polymers and composites of acrylonitrile. *J. Macromol. Sci. A*. **1998**, 35, 2, 261-291
15. Park, O.-K.; Lee, S.; Joh, H.-I.; Kim, J. K.; Kang, P.-H.; Lee, J. H.; Ku, B.-C. Effect of functional groups of carbon nanotubes on the cyclization mechanism of polyacrylonitrile (PAN). *Polymer*. **2012**, 53, 2168-2174.

16. Hanna, S.B.; Yehia, A.A.; Ismail, M.N.; Khalaf, A.I. Preparation and characterization of carbon fibers from polyacrylonitrile precursors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 123, 2074-2083.
17. Lexicon of Materials: Carbon, amorphous
http://www.sglgroup.com/cms/international/products/lexicon-of-materials/index.html?letter=C&__locale=en viimati uuendatud 17.05.2013
18. Balasubramanian, K.; Burghard, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* **2005**, 1, 2, 180-192.
19. Hornyak, G. L., Tibbals, H. F., Dutta, J., Moore, J. J. *Introduction to Nanoscience & Nanotechnology*. CRC Press: USA, 2009.
20. Paalo, M. Süsiniknanotorudega dopeeritud oksiidsete fiibrrite valmistamine. Magistritöö. Tartu Ülikool, 2007.
21. Luong, J.H.T.; Male, K.B.; Mahmoud, K.A.; Sheu, F.-S. Purification, functionalization and bioconjugation of carbon nanotubes. *Methods Mol. Bio.* **2011**, 751, 505-532.
22. Kuzmany, H.; Kukovecz, A.; Simon, F.; Holzweber, M.; Kramberger, Ch.; Pichler, T. Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Met.* **2004**, 141, 113-122.
23. Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 357-401.
24. Park, G.; Jung, Y.; Lee, G.-W.; Hinestroza, J. P.; Jeong, Y. Carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) fibers with a sheath-core structure prepared by wet spinning. *Fiber Polym.* **2012**, 13, 7, 874-879.
25. Uddin, A. J.; Watanabe, A.; Gotoh, Y.; Saito, T.; Yumura, M. From „strong“ to „much stronger“: utalization of green tea extract dispersant for SWCNT-reinforced polymer composites. *Macromol Mater Eng.* **2012**, 297, 1114-1123.
26. Wang, K.; Gu, M.; Wang, J.-J.; Qin, C.; Dai, L. Functionalized carbon nanotube/polyacrylonitrile composite nanofibers: fabrication and properties. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 262-271.
27. Chen, H.; Muthuraman, H.; Stokes, P.; Zou, J.; Liu, X.; Wang, J.; Huo, Q.; Kondaker, S. I.; Zhai, L. Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposite fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent. *Nanotechnology.* **2007**, 18, 415606, 1-10.
28. Gomes, D. S.; Silva, A. N. R.; Morimoto N. I. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. *Polímeros*, **2007**, 17, 3, 206-211.

29. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D.H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, **1999**, 40, 4585-4592.
30. Heikkilä, P.; Harlin, A. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: effect of conductive additive and filler on the process. *Express Polym Lett.* **2009**, 3, 7, 437-445.
31. Kim, Y. S.; Cho, J. H.; Ansari, S. G.; Kim, H. I.; Dar, M. A.; Seo, H. K.; Kim, G. S.; Lee, D. S.; Khangu, G.; Shin, H. S. Immobilization of avidin on the functionalized carbon nanotubes. *Synthetic Met.* **2006**, 156, 14-15, 938-943.
32. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon.* **2008**, 46, 833-840.

LISAD

Lisa 1.

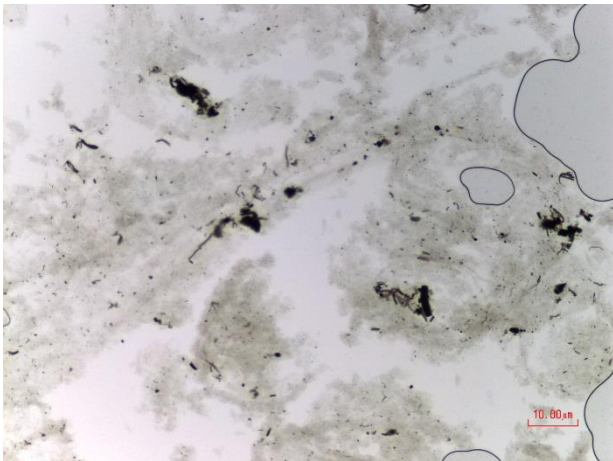


Pilt 1. Mikser (vt lk, 26)



Pilt 2. Elektrosppinnimisseade(vt lk. 28)

LISA 2. (piltide suurendus 10x ja seletused lk 32)



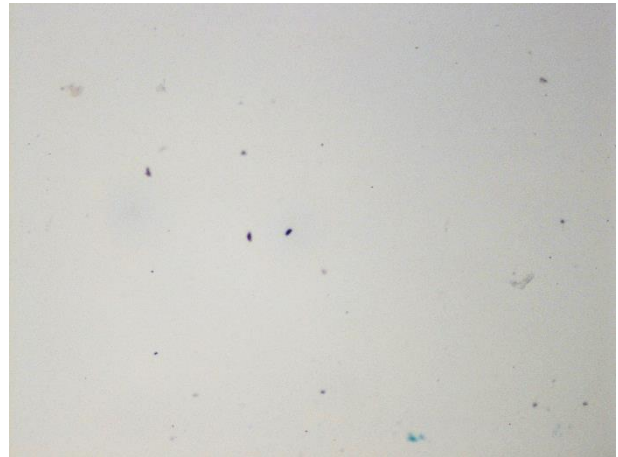
Pilt 3. D-CNT 1%PAN/DMSO enne miks.



Pilt 4. D-CNT 10% PAN/DMSO miks. (lahus 1)



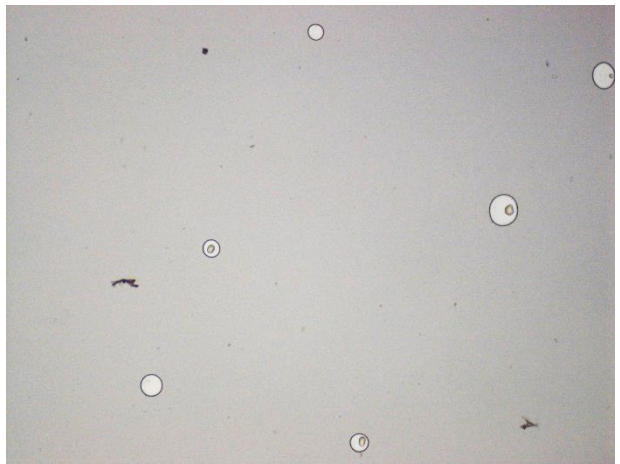
Pilt 5. D-CNT-A 10%PAN/DMSO miks.(lahus 3)



Pilt 6. D-CNT-SO3 10% PAN/DMSO miks. (lahus 6)



Pilt 7. D-CNT 10%PAN/DMSO 1:10 ekstrakt miks. (lahus 2.1)



Pilt 8. D-CNT-SO3 1:4 PDDA miks.

(lahus 7.1)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Liis Laumets (sünnikuupäev: 02.06.91)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Nanotorude ja Polümeer Komposiitfibrid“, mille juhendaja on Jevgeni Šulga.
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, 29.05.13