

Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii

**„Budowa i Właściwości Mechaniczne
Nanomateriałów Węglowych
oraz ich Analiza Spektroskopowa”.**

mgr inż. Maria Pajda

Promotor: prof. dr hab. Aleksandra Wesełucha-Birczyńska

Kraków 2023r.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Celem pracy było zbadanie struktury molekularnej oraz właściwości mechanicznych materiałów węglowych w skali nano- i mikro- metodą spektroskopii ramanowskiej oraz urządzeniami dedykowanymi do badań właściwości mechanicznych i tribologicznych. Następnym etapem była analiza i korelacja wyników. Cele zostały osiągnięte.

W niniejszej pracy najpierw zbadano nanomateriały, które następnie zastosowano jako modyfikatory fazy matrycy polimerowej polikaprolaktonu PCL. Nanostruktury węglowe MWCNTs/MWCNTs-f, ESCNFs/ESCNFs-f i rGO/GO w dodatku 0,5% wagowego znacznie modyfikują strukturę polimeru PCL co wykazano badaniami za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Pasma G w nanomateriale PCL/rGO ma położenie typowe dla materiałów grafitowych, jednak pojawiają się nieco wyższe wartości, np. , dla PCL/MWCNTs-f. W przypadku kolejnych analizowanych nanomateriałów, PCL/MWCNT i PCL/GO, pasmo G przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych, co obserwuje się w materiałach opartych na nanorurkach węglowych i wskazuje na materiał typu grafitu. Ostatecznie pasmo G przesuwają się też dla PCL/ESCNF i PCL/ESCNFs-f, co wskazuje, że próbki są grafitem typu nanokrystalicznego. Nanostruktury zmieniają także właściwości mechaniczne i tribologiczne membrany. Nanocząstki węgla działają jak czujniki naprężeń, wskazując najwyższe naprężenia w PCL/MWCNT, PCL/MWCNTs-f i PCL/ESCNF. Wszystkie badane nanododatki znacząco obniżają współczynnik tarcia w parze trącej z ceramiczną kulką Al_2O_3 , czyli poprawiają właściwości przeciwzużyciowe badanych membran co jest istotną informacją do przyszłych zastosowań medycznych. Tak samo istotnymi informacjami są wyniki badań mechanicznych, które można wykorzystać w przyszłych aplikacjach, np. moduł Younga zbliżony najbardziej do modułu Younga ludzkiej chrząstki kolanowej miała próbka PCL/ESCNF, a do modułu ludzkiej łątki kolanowej PCL/GO [85]. Twardość i moduł sprężystości najbardziej zwiększa dodatek wielościennych sfunkcjonalizowanych nanorurek MWCNTs-f a najbardziej obniża te dwa parametry dodanie skarbonizowanych nanowłókien ESCNF. Nanowłókna funkcyjalizowane ESCNFs-f nie zmieniają wartości twardości ani modułu sprężystości prawie wcale. Można wysnuć przypuszczenie, że w zwartej formie sprasowanych płatków nanowłókna ESCNF mają o wiele większą twardość i moduł sprężystości niż w formie sproszkowanej, gdzie z badania spektroskopowe wykazały, że mają postać grafitu nanokrystalicznego. Wzrost FWHH odzwierciedla wzrost zawartości fazy sp^2 **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** . Wskazuje to, że nanomateriały, w których włókna węglowe są nanododatkiem, charakteryzują się największym nieporządkiem spośród badanych próbek. Dla próbki PCL/ESCNFs-f

wyliczono małą wartość współczynnika R1, co wskazuje, że intensywność pasma D1 jest niewielka, jest to zatem objaw małej liczby uporządkowanych pierścieni węglowych w tej próbce [29].

Dominującą intensywność pasma G1 w stosunku do pasma G2 zaobserwowano jedynie w przypadku membrany PCL/rGO, co wyraźnie wyróżnia ten materiał i wskazuje, że nanocząstka rGO jest najmniejszą nanostrukturą spośród pozostałych testowanych nanododatków oraz jest dobrze rozproszona w matrycy polimerowej. Ten fakt potwierdziły także badania optyczne.

Nanostruktury w warstwie na styku nanorurek węglowych i tytanu MWCNT/Ti wykazują charakter typowy dla nanorurek węglowych. Zaobserwowane przesunięcie pasma G' w kierunku wyższych liczb falowych oznacza naprężenie ściskające warstwy nanorurek węglowych stykających się z podłożem tytanowym. Pomiary nanoindentacji warstwy wskazują, że materiał jest plastyczny, gdyż wartość pracy plastycznej przekracza wartość pracy sprężystej nawet 5-krotnie.

Hipoteza badawcza, na której oparto pracę, okazała się prawidłowa. Spektroskopia ramanowska w porównaniu z wynikami z nanotwardościomierza jest dobrą techniką do weryfikacji otrzymanych wyników na badanych próbkach materiałów, które nie są jednorodne i homogeniczne a ich badanie sprawia trudności. Wyniki z obu technik okazały się spójne. W niektórych przypadkach tylko jedna technika okazywała się użyteczna do odróżnienia badanych nanomateriałów węglowych lub wyodrębnienia ich faz.

Należy wspomnieć, że duży wpływ na badania właściwości mechanicznych i tribologicznych ma dyspersja nanododatków w matrycy PCL. Dalszym etapem powinna być próba opracowania techniki przygotowywania próbek membran z lepiej rozdyspergowanymi, większymi nanododatkami.