

**nano**  
TECHNOLOGIA PL

# Nanokrzemionki sferyczne do zastosowań high-tech

M. Zielecka, E. Bujnowska, R. Jeziórska,  
B. Kępska, A. Pytel, M. Wenda



*Instytut Chemii Przemysłowej*  
*im. prof. Ignacego Mościckiego*



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO

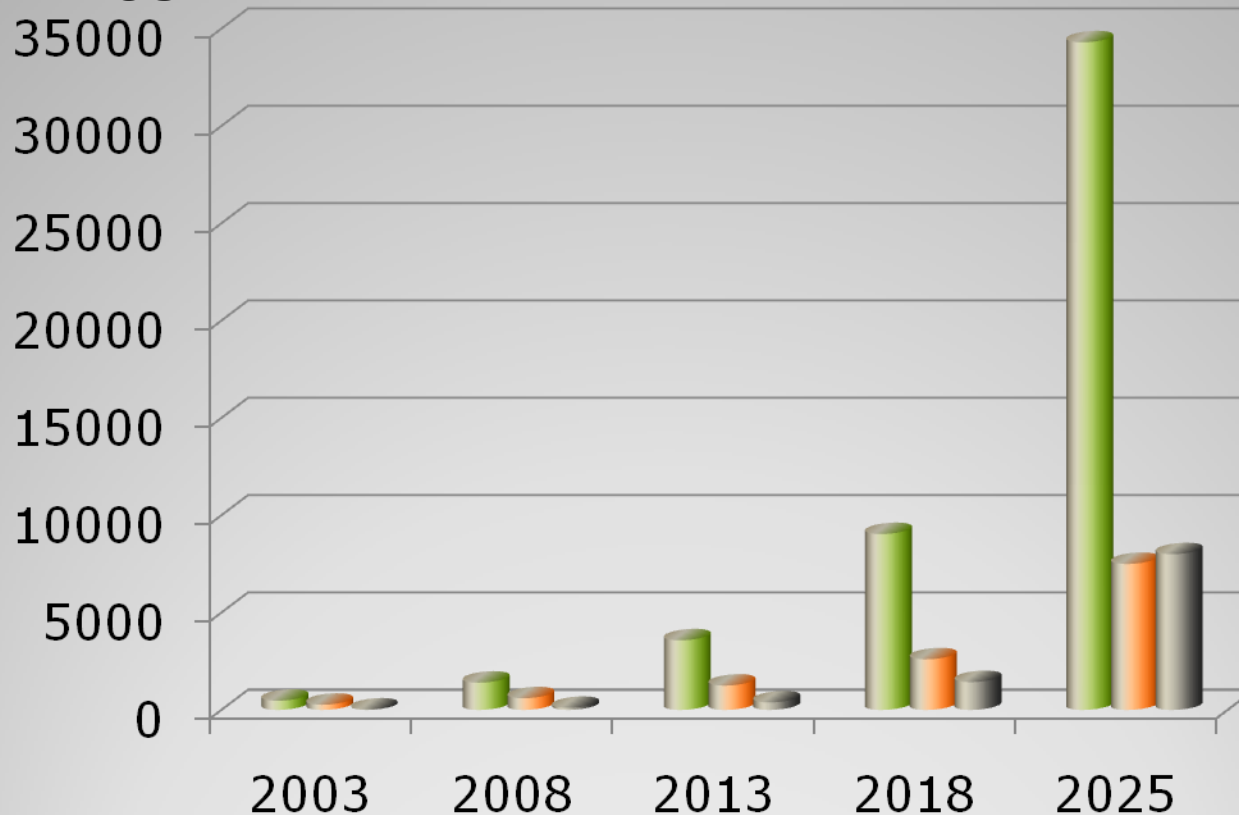


*Prace realizowano w ramach projektu rozwojowego IniTech I KB/146/13562/IT1-B/U/08  
oraz projektu rozwojowego "Nanokompozyty polimerowe o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów"*  
*Nr UDA-POIG.01.03.01-00-073/08-00 dofinansowanego w ramach POIG: Priorytet 1 Poddziałanie 1.3.1*

**NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa**

# Światowy rynek nanomateriałów

mln USD

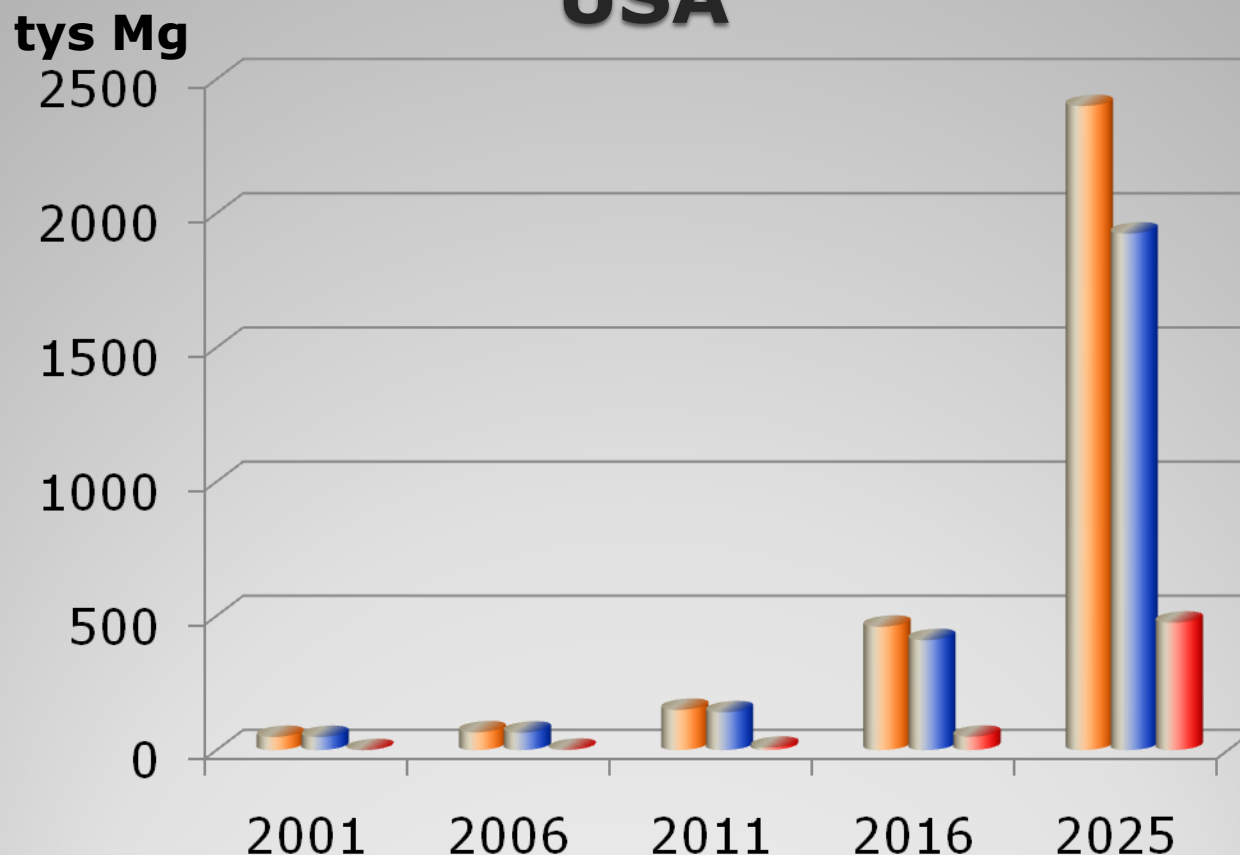


- światowe zapotrzebowanie na nanomateriały w tym:
- tlenki metali:  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO}$ ; tlenki żelaza i inne
- nanorurki

*Industry Study 2612: „World Nanomaterials”, The Freedonia Group Inc., marzec 2010*

**NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa**

# Rynek nanokompozytów polimerowych USA



- zapotrzebowanie na nanokompozyty (USA) w tym:
- nanokompozyty polimerów termoplastycznych
- nanokompozyty polimerów termoutwardzalnych

*Industry Study 2303: „Nanocomposites”, The Freedonia Group Inc. , luty 2008*

**NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa**

# **Cel ogólny założony w IChP**

**Opracowanie grupy technologii oraz uruchomienie produkcji przemysłowej nanoproszkowych materiałów krzemionkowych i krzemionkowo-tytanowych przeznaczonych do zastosowań high-tech**

**A**

**Uruchomienie produkcji nanosfer krzemionkowych do zastosowania jako nanonapełniaczy do kompozytów polimerowych**

**B**

**Opracowanie technologii nanomateriałów krzemionkowo-tytanowych o zróżnicowanej powierzchni właściwej z zaprojektowanym centrum katalitycznym**

## **DLACZEGO ?**

- **Dochody ze sprzedaży licencji i przeznaczenie części środków na dalsze badania**
- **Zapewnienie end-userom szerokiego dostępu do nowoczesnych nanomateriałów**
- **Rozszerzenie asortymentu oferowanych wyrobów**
- **Wykorzystanie i rozwój wiedzy i doświadczenia w zakresie chemii krzemu zwłaszcza w synergii z procesem zol-żelowym.**

### **Główne ograniczenia w 2008 r. :**

- **Brak lub przestarzała aparatura badawcza**
- **Zwiększenie masy krytycznej zespołów badawczych realizujących prace oraz nakładów na badania**
- **Brak środków na finansowanie pełnej ochrony patentowej: patenty europejskie lub światowe**

### **Obecnie:**

- **Zakupiona nowoczesna aparatura badawcza**
- **Środki na badania z IniTech I oraz POIG**
- **Powiększone zespoły badawcze**
- **Możliwość uzyskania środków na patenty europejskie**

## Kierunki zastosowań nanomateriałów krzemionkowych i krzemionkowo-tytanowych



Siłą napędową w procesie szybkiego powiększania skali i komercjalizacji wyników stanowi kierunek nanonapełniaczy stosowanych w większej skali niż katalizatory. Jednocześnie wprowadzenie dodatków o wymiarach cząstek w nanoskali umożliwia istotną zmianę właściwości fizycznych i przetwórczych kompozytów polimerowych i farb w porównaniu do tradycyjnych materiałów.

# Metody otrzymywania nanokrzemionek

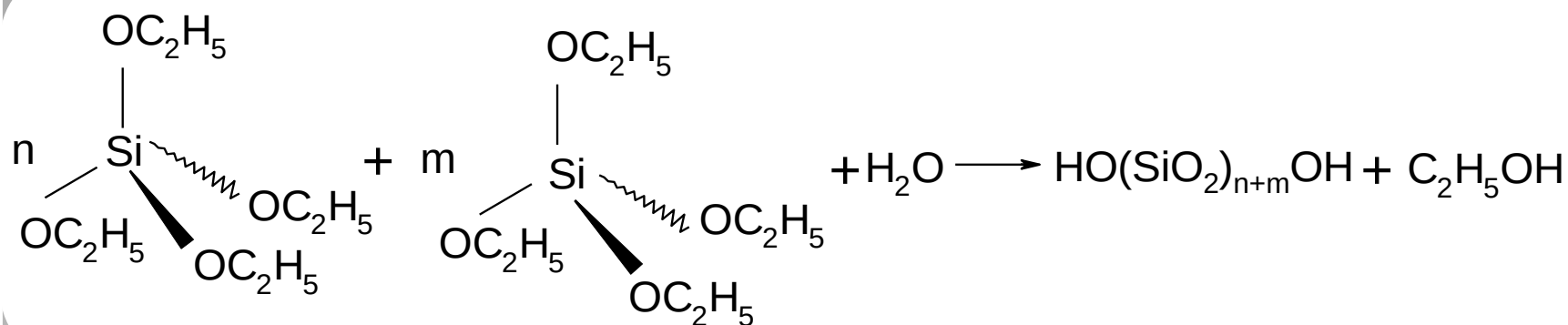
- **piroliza tetraalkoksylanu lub tertrachlorosilanu prowadząca do otrzymania sproszkowanej nanokrzemionki<sup>1</sup> o nieregularnym kształcie i wielkości cząstek**  
**Cechy szczególne:**  
silna agregacja cząstek  
wydzielenie frakcji o jednorodnej wielkości cząstek jest bardzo pracochłonne
- **strącanie krzemionki w środowisku kwaśnym z roztworu krzemianu sodowego<sup>2</sup>**  
**Cechy szczególne:**  
duży rozrzut wielkości cząstek
- **metoda zol-żel<sup>3</sup>**  
**Cechy szczególne:**  
najszersze możliwości syntezy nanomateriałów krzemionkowych także funkcjonalizowanych i domieszkowanych atomami metali

1. V.M.Gunko, I.F.Mirnyuk i inni, *J. Colloid and Interface Sci*, 2005, 289, 427-445.

2. P.K.Jal, M.Sudarshan i inni, *Colloids and Surfaces Part A*, 2004, 240, 173-178.

3. "Handbook of Sol-Gel Science and Technology", 2005, Kluwer Academic Publishers, wyd. Sumio Sakka.

# Technologia nanokrzemionek sferycznych proces zol-żelowy



**Opracowany proces zol-żel pozwala otrzymać nanoproszki złożone z czystych lub mieszanych tlenków metali, których właściwości można modelować poprzez odpowiedni dobór składu prekursorów.**

**Właściwości nanocząstek krzemionkowych:**

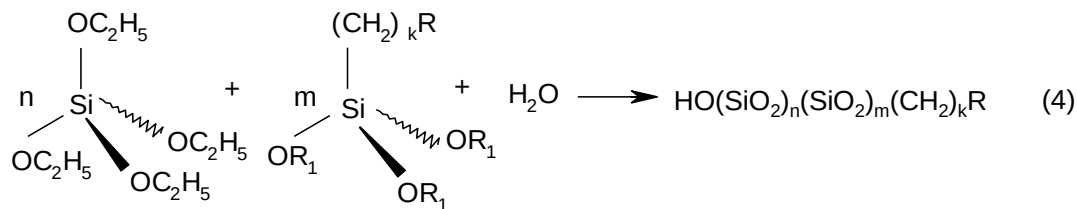
- ✓ założony jednorodny rozkład wielkości ziaren kulistych,
- ✓ określona powierzchnia właściwa,
- ✓ wybrany rodzaj i określona zawartość grup funkcyjnych.

1. Patent nr 198188: „Sposób wytwarzania nanoproszków krzemionkowych także funkcjonalizowanych” (2008)
2. Patent nr 204519: „Sposób wytwarzania nanoproszków krzemowo-tytanowych” (2010)

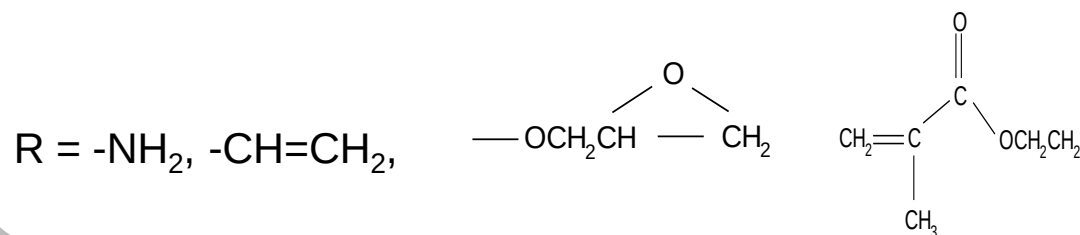


# Nanokrzemionki sferyczne

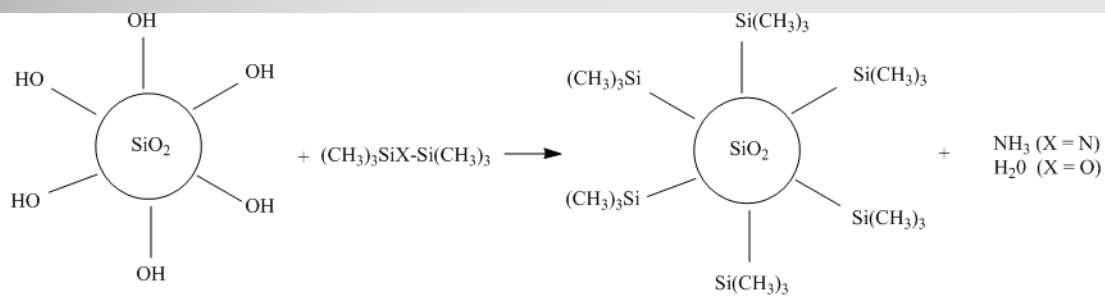
## funkcjonalizacja



⇒ grupy funkcyjne umożliwiają trwałe wbudowanie w ośnowę polimerową



## hydrofobizacja



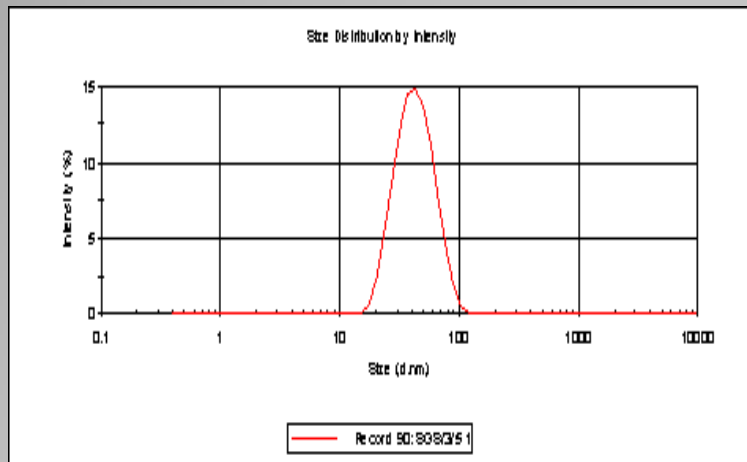
⇒ mniejsza tendencja do aglomeracji

⇒ lepsze zdyspergowanie w środowisku niewodnym

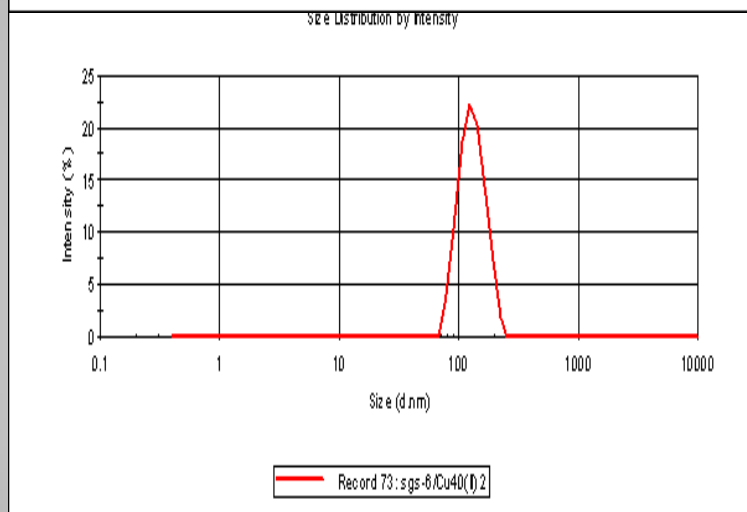
X = O, NH

# Nanokrzymionki sferyczne

## rozkład wielkości cząstek



**średnia wielkość cząstek 40 nm**

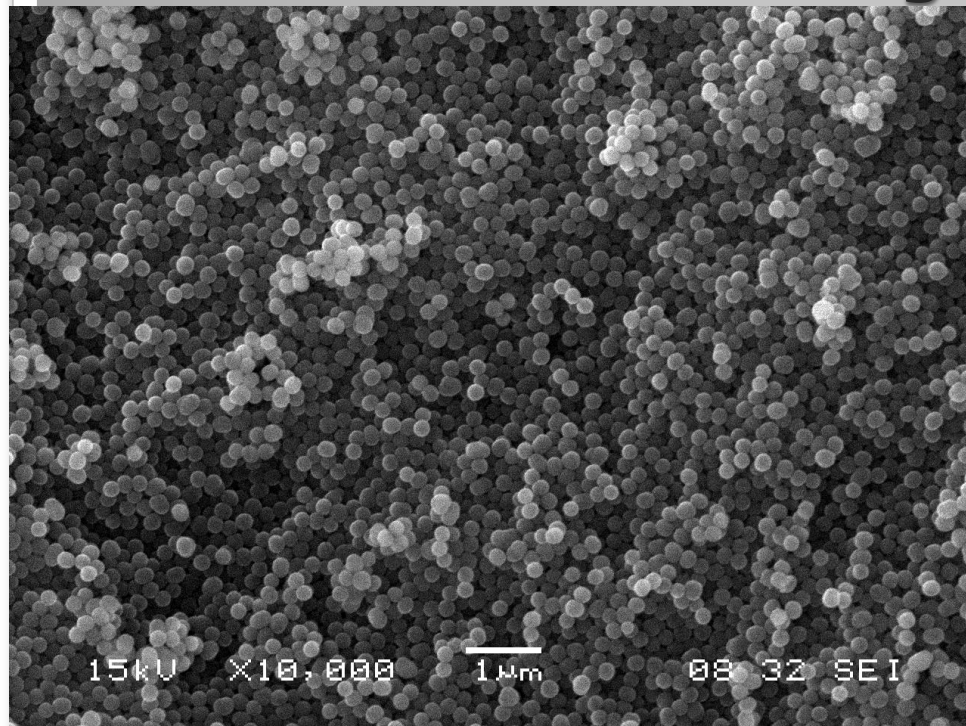


**średnia wielkość cząstek 132 nm**

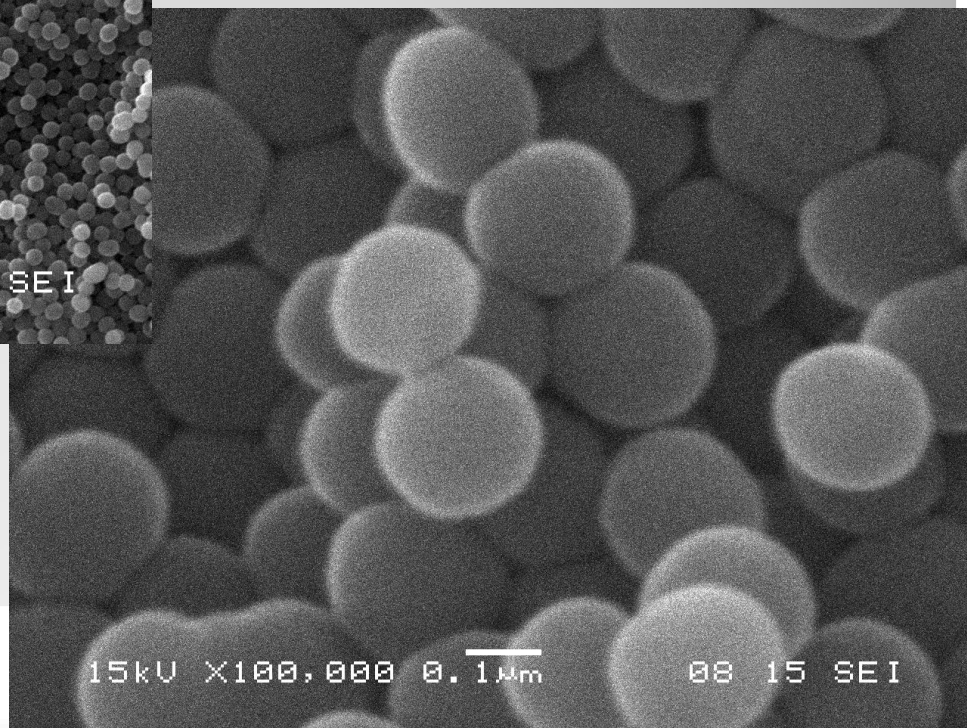
**Zetasizer Nano ZS, Malvern**

# Nanokrzymionki sferyczne

## mikrofotografie SEM



**x 10 000**

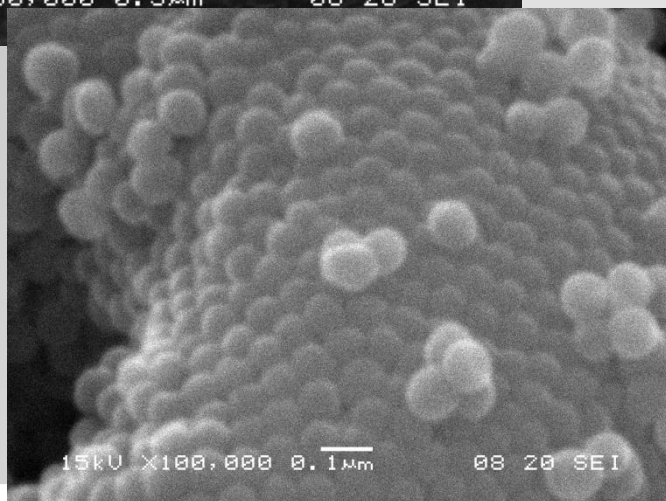
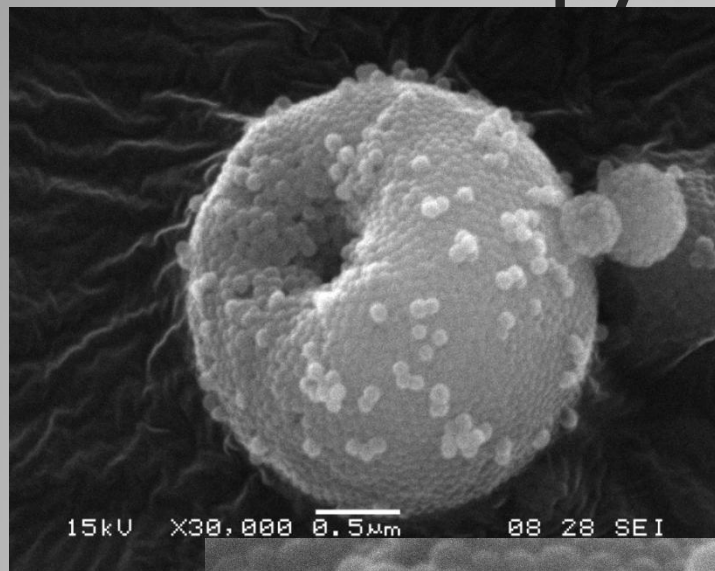


**x 100 000**

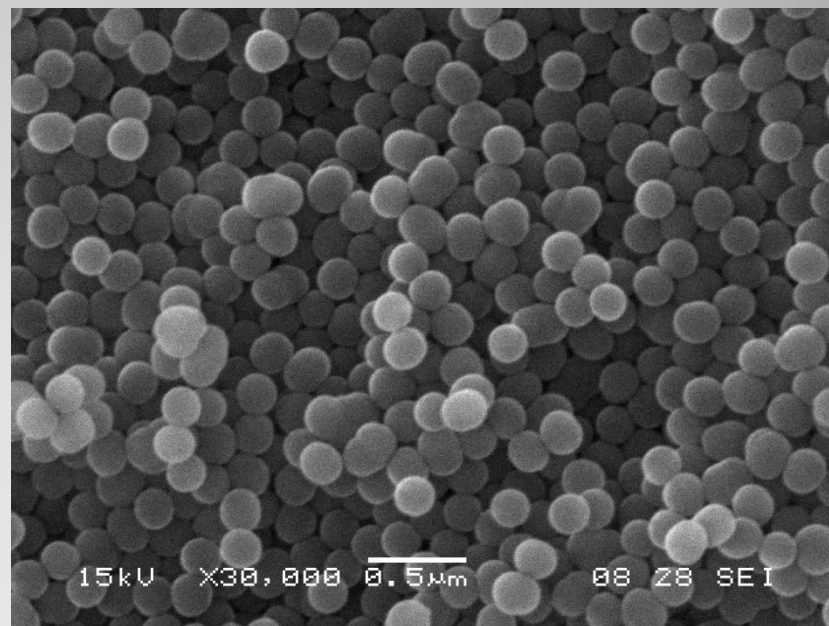


# Nanokrzemionki sferyczne

## wpływ sposobu suszenia



**Zol nanosfer suszony  
w suszarce rozpyłowej**



**Zol nanosfer suszony w suszarce  
z cyrkulacją powietrza**

# Nanokrzemionki sferyczne

jako nanonapełniacze

## Nanokrzemionka sferyczna

**Zol nanokrzemionkowy**

**Nanokompozyt PVC  
otrzymywany w procesie  
polimeryzacji suspensyjnej**

**Inne procesy polimeryzacji  
z udziałem zolu  
nanokrzemionkowego**

**Nanoproszek krzemionkowy**

**Nanokompozyty polimerowe  
otrzymywane w procesie  
reaktywnego wytłaczania  
PA, PP, PE, PC, PET**

**Inne procesy przetwórstwa  
lub polimeryzacji  
z udziałem nanoproszku  
krzemionkowego**

# **Nanokrzemionki sferyczne**

**jako nanonapełniacze**

- **homogeniczne rozłożenie w osnowie polimerowej**
  - **wprowadzenie nanoproszku krzemionkowego w procesie polimeryzacji**
  - **możliwość stosowania nanoproszku krzemionkowego w postaci zolu**
  - **wprowadzenie nanoproszku krzemionkowego w procesie reaktywnego wytłaczania**
  - **poprawa właściwości mechanicznych przy dodatku w ilości 0,25 do 1 % wag. do osnowy polimerowej z polimeru pierwotnego oraz recyklatu: PET, PC; PA; PP; PE; PVC**
- Zgłoszenie patentowe nr P-384835: „Sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności nanonapełniacza” (2008).
- Zgłoszenie patentowe nr P-388960: „Sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności nanonapełniacza” - zgłoszony także w trybie PCT jako patent europejski (2009).
- Zgłoszenie patentowe nr P - 385 297: "Kompozyt poliamidu z nanonapełniaczem proszkowym"(2008).
- Zgłoszenie patentowe nr P - 389 434: "Kompozyt poli(tereftalanu etylenu) z nanonapełniaczem proszkowym"(2009).

# **Nanokrzemionki sferyczne powiększenie skali**

**Przeprowadzenie syntez w skali wielkolaboratoryjnej (V25 I) i pilotowej (V200 I) było niezbędne nie tylko w celu zbadania powtarzalności procesu w powiększonej skali oraz dokonania ewentualnych korekt lecz również w celu określenia wpływu następujących czynników:**

- dobór surowców i rozpuszczalników pod względem ich jakości, dostępności w dużej skali, ceny,**
- wpływ parametrów procesu takich jak pH, temperatura, szybkość mieszania, zawrót rozpuszczalników na powtarzalność właściwości,**
- dobór aparatury pod względem materiału z którego wykonany jest reaktor, kontrola temperatury,**
- metody kontroli jakości, zwłaszcza pomiar wielkości cząstek,**
- optymalizacja procesu suszenia.**



# Nanokrzemionki sferyczne

Zakład Chemiczny SILIKONY POLSKIE Sp z o.o Nowa Sarzyna  
próby w skali pilotowej: wykonano 9 szarż



Widok ogólny instalacji do syntezy nanokrzemionek w procesie zol-żel wyposażonej w reaktor emaliowany V-200 litrów



Węzeł dozujący instalacji wyposażonej w reaktor emaliowany V-200 litrów



# Nanokrzymionki sferyczne

Zakład Chemiczny SILIKONY POLSKIE Sp z o.o NowaSarżyna



**Widok ogólny instalacji do syntezy nanokrzymionek w procesie zol-żel wyposażonej  
w reaktor emaliowany V-1000 litrów**

**NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa**

# **Nanokompozyt PVC**

**Anwil S.A. Zakłady SPOLANA, Neratovice, Rep. Czeska**  
**próby w skali 1/2 technicznej**

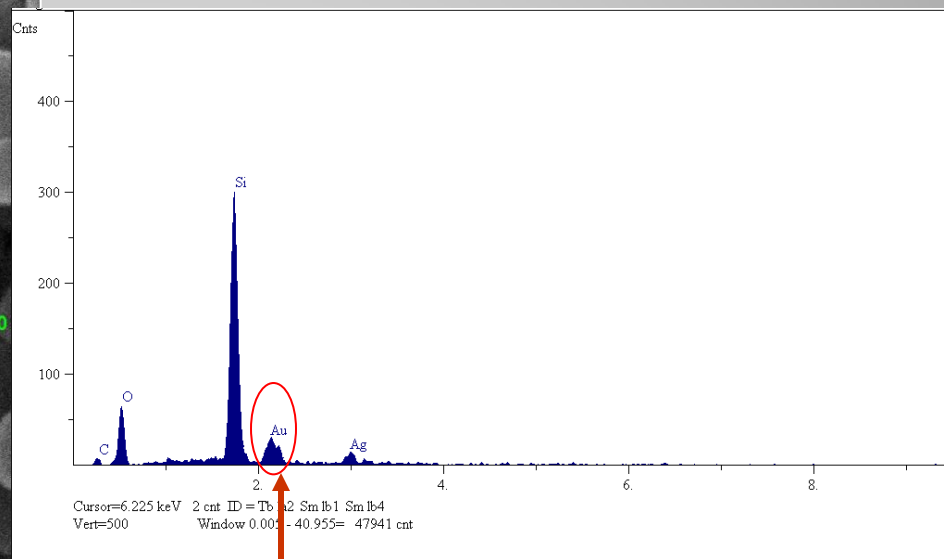
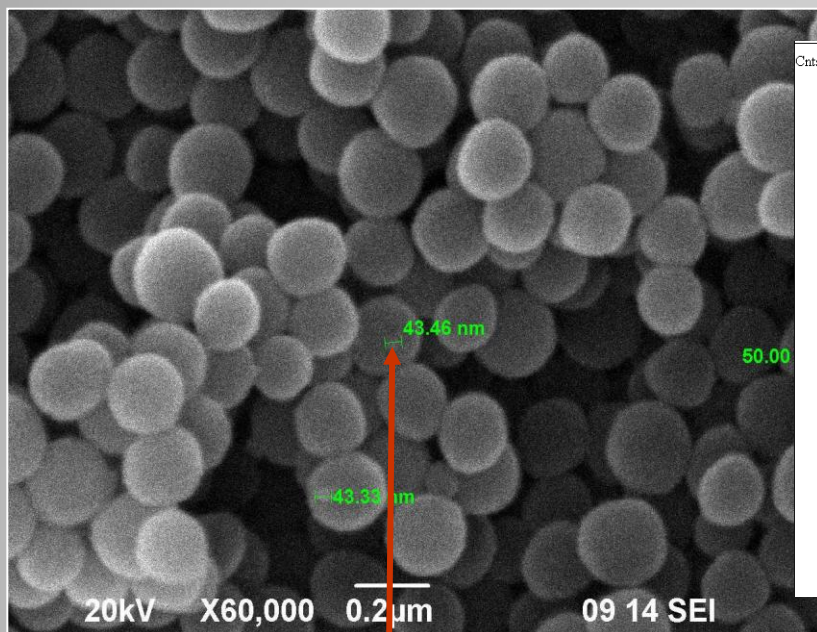
- **Wyprodukowano ok. 1000 kg nanokompozytu PVC z zolem nanokrzemionkowym dodawanym w procesie polimerycji VC**
- **Badania u producentów wyrobów PVC:**  
**ERGIS, Wąbrzeźno**  
**Deceuninck Polska, Jasin k/Swarzędza**

# Nanokrzemionki sferyczne

immobilizacja nanocząstek srebra

SEM

EDS



nanocząstka srebra

SGS – Ag 2/3, JEOL typu JSM 6490 LV,  
powiększenie x 60 000

Pik pochodzący od srebra dla badanej  
próbki

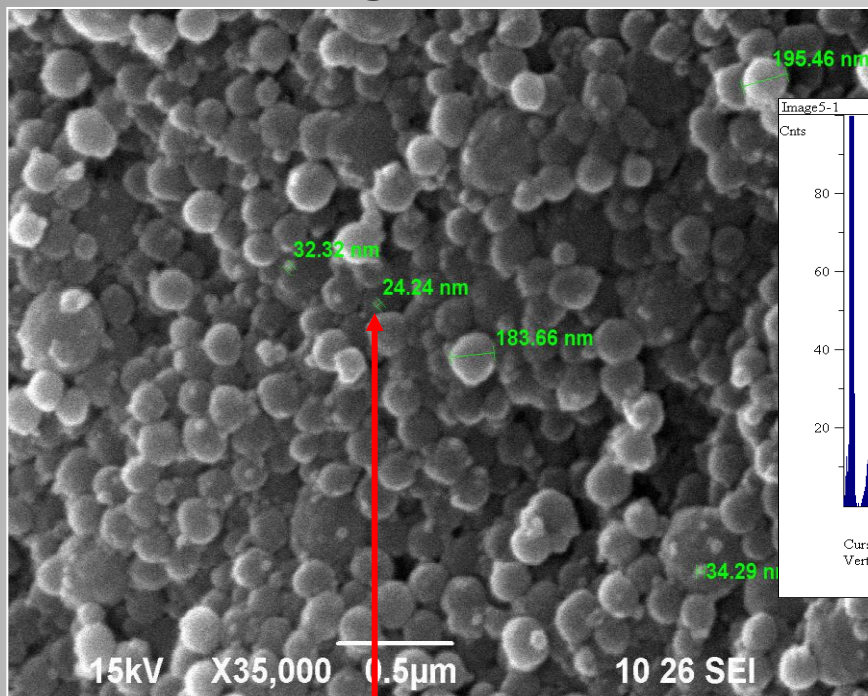
Zgłoszenie patentowe nr P-390296: „Sposób wytwarzania nanoproszków krzemionkowych o właściwościach biobójczych, zwłaszcza do kompozytów polimerowych” (2010)

NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa

# Nanokrzemionki sferyczne

immobilizacja nanocząstek miedzi

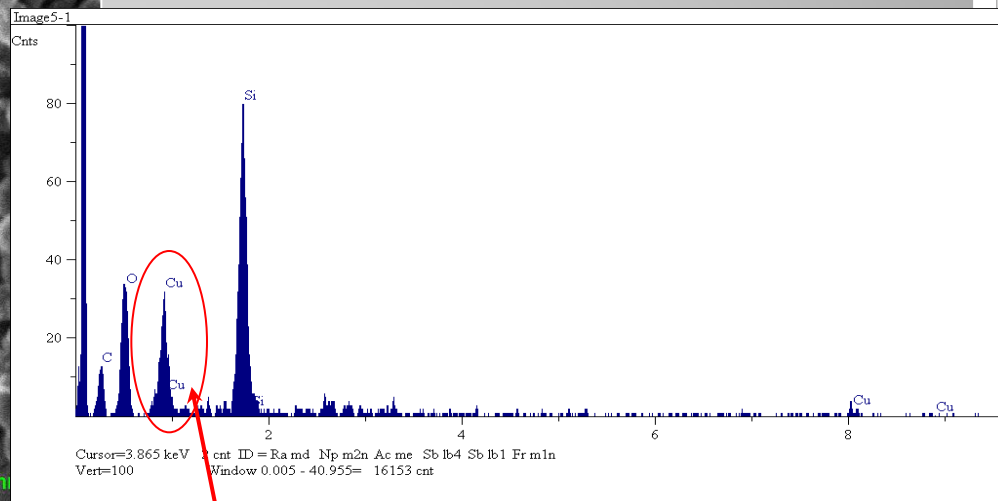
SEM



nanocząstka miedzi

SGS -6/Cu XVII, JEOL typu JSM 6490 LV,  
powiększenie x 35 000

EDS



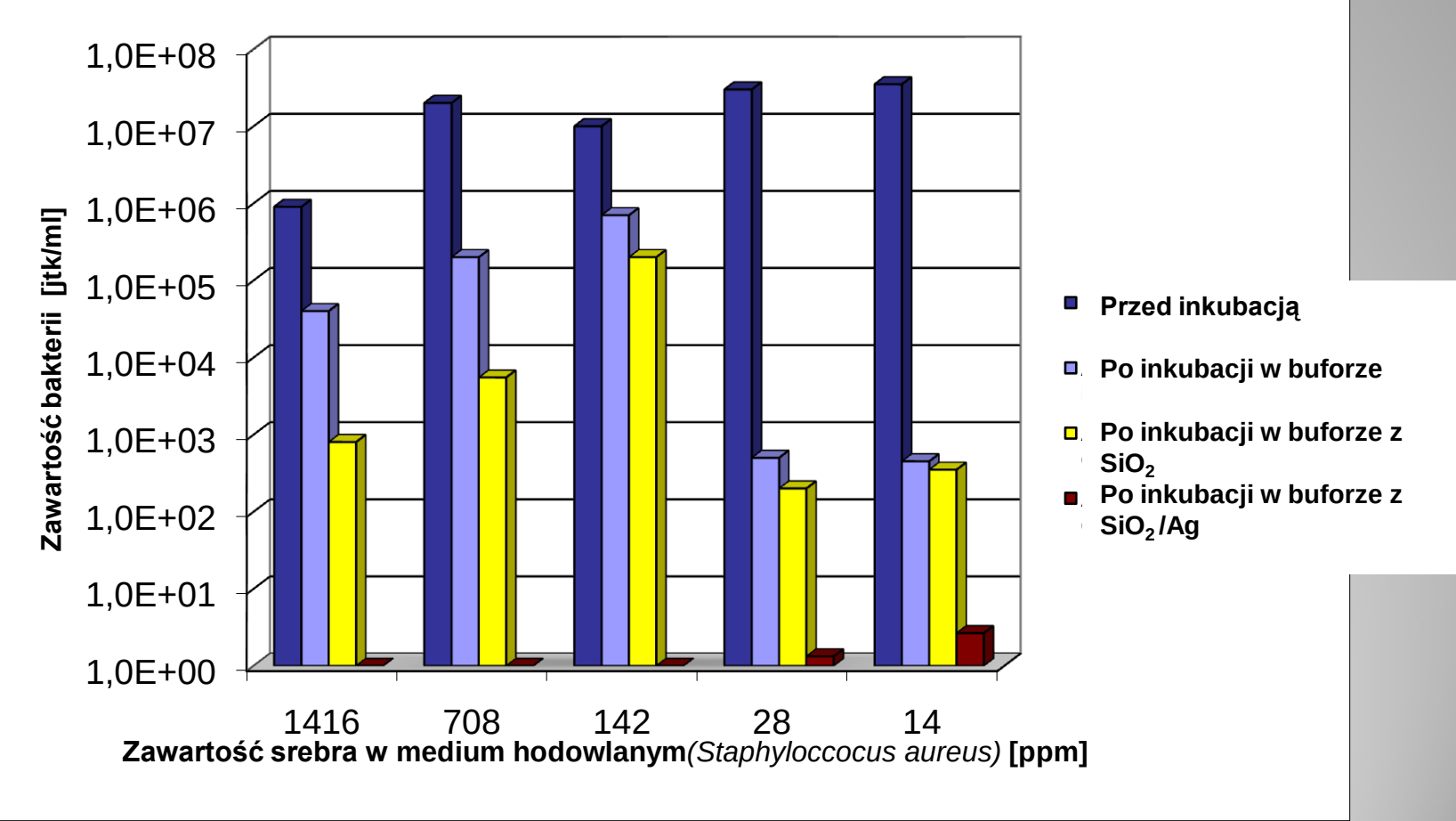
Pik pochodzący od miedzi dla  
badanej próbki

Zgłoszenie patentowe nr P-391169: „Sposób wytwarzania nanoproszków krzemionkowych o właściwościach biobójczych, zwłaszcza do kompozytów polimerowych” (2010)

NANOTECHNOLOGIA PL, 14 września 2010, Warszawa

# Nanokrzemionki sferyczne

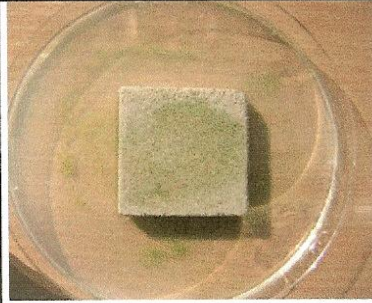
## Aktywność biobójcza srebra , bufor PBS, 48 godzinna inkubacja





# Nanokrzemionki sferyczne

Aktywność glonobójcza miedzi, bufor PBS, 48 godzinna inkubacja

| Próbka   | Intensywność wzrostu<br>skala ocen od 0 do 6 | Fotografia                                                                           |
|----------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| F Cu 0,1 | 2                                            |   |
| F Cu 0,5 | 0                                            |   |
| N        | 5                                            |  |



## **Podsumowanie i dalsze prace**

- ☐ **Badania nad optymalizacją procesu syntezy nanomateriałów krzemionkowych oraz prace rozwojowe nad powiększeniem skali wraz z syntezami w skali pilotowej umożliwiły opracowanie oryginalnych, chronionych patentami technologii nanomateriałów krzemionkowych.**
- ☐ **Znaczący postęp prac nad powiększeniem skali syntez oraz uzyskanie pozytywnych wyników aplikacyjnych umożliwił kontynuację tych prac w kierunku otrzymywania nanonapełniaczy krzemionkowych zawierających immobilizowane nanosrebro i posiadających właściwości biobójcze.**
- ☐ **Obecnie prowadzone są badania nad nanokompozytami o właściwościach przeciwbakteryjnych, a jednocześnie przyjaznych dla człowieka, przeznaczonymi do produkcji wyrobów użytkowych o podwyższonych parametrach higienicznych.**
- ☐ **Ponadto wyniki prac zostaną wykorzystane do opracowania nanokompozytowych spoiw polimerycznych do proszków magnetycznych oraz zalew elektroizolacyjnych w ramach projektu strategicznego**

## **Podziękowania**

### **Badania nad syntezą**

techn Krystyna Cyruchin  
mgr Blanka Kępska  
mgr Anna Pytel  
mgr Magdalena Wenda

### **Badania metodą SEM i EDS**

mgr Anna Plewka  
dr Aneta Łukomska

### **Badania nad nanokompozytami**

doc. dr hab. inż. Regina Jeziórska z Zespołem  
dr Maria Obłój-Muzaj z Zespołem

### **Skala pilotowa**

mgr inż. Magdalena Łubkowska z Zespołem z Zakładu Chemicznego Silikony Polskie Sp z o.o.

### **Badanie właściwości biobójczych**

prof. dr hab. Zofia Żakowska z Zespołem z Politechniki Łódzkiej

*Dziękuję za uwagę*