

SZYMON KUGLER, TADEUSZ SPYCHAJ^{*)}

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Nanostruktury węglowe i błony lub powłoki polimerowe z ich udziałem

Cz. II. BŁONY I POWŁOKI POLIMEROWE Z UDZIAŁEM NANOSTRUKTUR WĘGLOWYCH

Streszczenie — W cz. II. artykułu przedstawiono najnowsze osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania błon i powłok polimerowych z nanostrukturami węglowymi, użytymi w roli zarówno napełniaczy, jak i odrębnych błon z materiału węglowego.

Słowa kluczowe: grafen, nanorurki węglowe, filmy i powłoki polimerowe.

CARBON NANOSTRUCTURES AND FILMS OR COATINGS BASED ON THEM. Part II. FILMS AND POLYMER COATINGS WITH CARBON NANOSTRUCTURES

Summary — In the second part of the article, the latest developments in the field of preparation of polymer films and coatings with carbon nanostructures, used both as fillers and separate layers of carbon material, have been presented.

Keywords: graphene, carbon nanotubes, polymer films and coatings.

WSTĘP

Głównymi cechami grafenu (Gn) i nanorurek węglowych (CNT), czyniącymi je doskonałymi napełniaczami są: duża i możliwa do regulowania przewodność elektryczna oraz cieplna, a także bardzo duża wytrzymałość mechaniczna. Pojedyncze warstwy grafenu cechują się ponadto bardzo dużą transparentnością (>97 %) i pewną elastycznością [1]. Udział już <1 % mas. grafenu lub CNT wpływa na poprawę właściwości mechanicznych, elektrycznych i termicznych błon polimerowych [2]. Podstawową jednak wadą nanonapełniaczy grafenowych i CNT jest ich wysoka cena. Dodatek tanich, konwencjonalnych napełniaczy węglowych, takich jak sadza lub grafit ekspandowany również poprawia przewodność elektryczną i cieplną polimerowych błon [3], jednak te tradycyjne napełniacze węglowe nie są transparentne a ich zawartość w kompozycie musi być co najmniej 10-krotnie większa niż nanostruktur.

Pośrednim rozwiązaniem pod względem jakości oraz ceny, między grafenami i nanorurkami a węglowymi napełniaczami klasycznymi, są nanocząstki grafitu. Poprawiają one właściwości mechaniczne, elektryczne i termoprzewodzące materiałów polimerowych [4]. Kompozyty polimerowe z udziałem nanocząstek grafitu wykazują

znacznie ograniczoną palność, większy moduł Younga, moduł zachowawczy i wyższą temperaturę zeszczenia niż czyste polimery [5]. Do wytwarzania kompozytów można również wykorzystać napełniacze hybrydowe, będące mieszaniną różnych nanostruktur węglowych, niekiedy także z klasycznymi napełniaczami węglowymi.

Przedstawiono tu, opisane w ostatnich latach, osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania błon polimerowych oraz powłok z udziałem nanostruktur węglowych. Omówiono zarówno błony i powłoki polimerowe z nanostrukturami węglowymi wykorzystanymi w roli napełniaczy, jak i warstwy złożone z samego materiału węglowego.

BŁONY I POWŁOKI Z NANONAPEŁNIACZAMI WĘGLOWYMI

Żywice epoksydowe na bazie bisfenoli dobrze mieszają się ze strukturami węglowymi. Dodatek 5 % mas. tlenku grafenu (GnO) do żywicy epoksydowej powoduje wzrost przewodności cieplnej z 0,25 W/mK (czysta żywica) do 1 W/mK, co znacznie poprawia termostabilność powłoki, dodanie zaś 20 % mas. GnO zwiększa przewodność cieplną żywicy epoksydowej aż do 6,4 W/mK. Udział grafenu lub GnO w żywicy poprawia ponadto jej właściwości barierowe względem gazów. Już niewielka ilość grafenu wystarcza do znacznego polepszenia włas-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Tadeusz.Spychaj@zut.edu.pl

ciwości elektrycznych wytworzonej powłoki podczas gdy do zwiększenia jej przewodności cieplnej jest konieczne użycie znacznie większej jego ilości [2].

Dodanie do żywicy epoksydowej 10 % mas. hybrydowego napełniacza jednościenne nanorurki węglowe/grafen (SWCNT/Gn) zwiększa jej przewodność cieplną bardziej niż dodanie takiej samej ilości grafenu lub SWCNT. Grafen wykazuje prawie dwukrotnie lepszą przewodność cieplną niż SWCNT, ale już jego mieszanina z SWCNT, w stosunku masowym 3:1, wyraźnie lepiej przewodzi ciepło niż czysty grafen. Jest to konsekwencją uporządkowania tworzącej się struktury, w której dwuwymiarowe płytki Gn są połączone jednowymiarowymi SWCNT, dzięki temu zwiększa się liczba dróg przewodzenia ciepła [6]. Mieszany napełniacz, złożony z nanocząstek grafenu (70 % mas.), sadzy (10 % mas.) oraz nanorurek węglowych (20 % mas.), dodany do żywicy epoksydowej w większym stopniu poprawia przewodność elektryczną powłoki niż nanorurki węglowe o takiej samej masie [4]. Przeprowadzono również reakcję sieciowania żywicy epoksydowej w obecności tlenku grafenu. Wbudowane w polimerową matrycę cząstki GnO wpływają na polepszenie jej właściwości mechanicznych [7].

Zespół Sangermano i współpracownicy [8] wytworzył transparentne bezrozpuszczalnikowe powłoki akrylowe z dodatkiem GnO, utwardzane promieniowaniem UV. GnO zdyspergowano w wodzie uzyskując zawiesinę o zawartości nanonapełniacza 10 mg/cm³, dodaną następnie do mieszaniny diakrylanu poli(glikolu etylenowego) i fotoinicjatora. Otrzymano powłoki o zawartości tlenku grafenu do 0,2 % mas. Dodatek nanonapełniacza nie wpłynął na transparentność powłoki akrylowej a co więcej, zmniejszył jej rezystywność o 7 rzędów wielkości, nadając jej tym samym właściwości antystatyczne oraz ekranujące względem promieniowania elektromagnetycznego.

Ha i Kim [9] otrzymali powłoki poliuretanowo-akrylowe z wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNT), utwardzane promieniowaniem UV. W charakterze surowców zastosowano dwufunkcyjne oligouretany oraz monomer metakrylowy. MWCNT sonifikowano w mieszaninie reakcyjnej bezpośrednio przed procesem utwardzania. MWCNT dobrze dyspergują w obecności oligouretanów aromatycznych dzięki oddziaływaniom elektronów π nanorurek oraz pierścieni aromatycznych. Dodatek 0,02 % mas. MWCNT nadaje powłoce właściwości antystatyczne, zwiększenie natomiast udziału MWCNT do 0,1 % mas. zmniejsza rezystywność powłoki aż o 7 rzędów. Obecność MWCNT zmniejsza jednocześnie wydajność i szybkość reakcji fotoutwardzania, co jest spowodowane absorpcją promieniowania UV.

Song ze współpracownikami [10], metodą natryskową wykonali powłoki poliuretanowe z MWCNT funkcjonalizowanymi toluilenodiizocyanianem. Dodatek 1 % mas. funkcjonalizowanych MWCNT zwiększa odporność powłoki na ścieranie o ponad 100 %, przy obciążeniu 300 N, a ponadto wpływa na zauważalny wzrost współczynnika tarcia.

Jung ze współpracownikami [11] otrzymali błony z poliuretanu napełnionego grafenem. Grafen wytworzono na drodze intensywnej, dwuetapowej sonifikacji zawiesiny grafitu ekspandowanego w *N*-metylopirolidynie (NMP), przez 14 h w temp. 4 °C, poprzedzającej wirowanie w ciągu 1,5 h. Poliuretanowy kopolimer blokowy z pamięcią kształtu sonifikowano w NMP przez 0,5 h. Oba roztwory mieszano następnie w reaktorze szklanym w ciągu 24 h w temperaturze otoczenia, po czym wylano na szalkę Petriego i odparowywano rozpuszczalnik przez 72 h w temp. 60 °C, w celu uzyskania błony o zawartości grafenu ok. 0,1 % mas. Otrzymano częściowo przezroczysty materiał koloru brązowego (transparentność 85 %) o grubości 150 μ m i przewodności elektrycznej ok. 0,002 S/cm.

Zespół Liu i współpracownicy [12] wytworzył nanokompozyt MWCNT związanych niekowalencyjnie z matrycą kopolimeru poliuretan/polimeryzująca ciecz jonowa. Zawieszoną MWCNT w dimetyloformamidzie (DMF), o stężeniu 1 mg/cm³, dodawano do prepolimeru poliuretan/tetrafluoroboran 1-hydroksyetylo-2-metyloimidazoliowy, po czym mieszaninę sonifikowano przez 1 h, odparowywano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze sieciowano kompozyt.

Wytworzenie fizycznych żeli jest możliwe na drodze mieszania imidazoliowych cieczy jonowych z nanorurkami węglowymi. Do tego celu można również użyć polimeryzujących cieczy imidazoliowych. Błona wytworzona w wyniku polimeryzacji imidazoliowej cieczy jonowej z ugrupowaniami metakrylowymi, napełniona SWCNT wykazuje przewodność elektryczną 1 S/cm oraz moduł Younga zwiększony 120-krotnie w porównaniu z modułem Younga błony bez napełniacza. Kompozyt taki można wykorzystać jako materiał na elektrody [13].

Peng ze współpracownikami [14] otrzymali transparentną powłokę z nanorurkami węglowymi. Przeprowadzili eksfoliację MWCNT za pomocą hybrydowego środka dyspergującego, składającego się z hydrolizowanego wodą amoniakalną kopolimeru styren/bezwodnik maleinowy (HSMA), oraz nanokrzemionki, w obecności γ -aminopropylotrietoksyilanu – krzemooorganicznego promotora adhezji. MWCNT i HSMA zmieszano z roztworem ortokrzemianu tetraetylu w etanolu i naniesiono na podłoże szklane metodą natryskową. Następnie powierzchnię pokryto fluoroalkilosilanem i ogrzewano w temp. 210 °C przez 2 h, w celu przereagowania promotora adhezji z HSMA i w rezultacie nadania powłoce właściwości superhydrofobowych. Otrzymano transparentną powłokę elektroprzewodzącą o transmitancji powyżej 80 % oraz o kącie zwilżalności powyżej 160°. Taki materiał ma właściwości samoczyszczące, antyadhezyjne, antykorozyjne oraz wykazujące zdolność do odprowadzania ładunków elektrostatycznych. Powłoki o podobnych właściwościach można wytworzyć stosując, w miejsce nanokrzemionki, TiO₂ w obecności promotorów tytanoorganicznych.

Hong z zespołem [15] otrzymali usieciowane błony polimerowe, w wyniku utwardzania promieniami UV

pod próżnią, kompozycji złożonej z kwasu poli(4-styrenosulfonowego) (PSS) i niekowalencyjnie funkcjonalizowanych za jego pomocą MWCNT. Nanorurki rozpraszało w roztworze wodnym PSS metodą sonifikacji. Utwardzanie przeprowadzono bez udziału dodatkowego fotoinicjatora. Uzyskano błonę nierozpuszczalną w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, o przewodności elektrycznej 60 S/cm, co pozwala na zastosowanie jej do wytwarzania organicznych tranzystorów polowych.

BŁONY Z MATERIAŁU WĘGLOWEGO

Błonę grafenową otrzymywano następująco. W celu uzyskania nanocząstek grafitu eksfoliowano go w kwasie mrówkowym metodą sonifikacji, następnie poddano go utlenianiu za pomocą mieszaniny utleniaczy: HNO_3 , H_2SO_4 i KMnO_4 . Mieszaninę „rozpuszczano” w wodzie i dializowano przez 7 dni otrzymując w ten sposób koloidalny roztwór tlenku grafitu. Poddano go następnie sonifikacji i wirowaniu oraz redukcji hydrazyną. Uzyskany koloidalny roztwór tlenku grafenu filtrowano pod obniżonym ciśnieniem na membranie z modyfikowanej celulozy, otrzymując dobrze upakowaną warstwę GnO na podłożu celulozowym. Membranę umieszczano na podłożu kwarcowym, odpowietrzano, przemywano acetonem, po czym grafenową błonę na podłożu kwarcowym wygrzewano w temp. 400 °C w celu relaksacji naprężeń i grafityzowano w temp. 1100 °C aby wyeliminować tlenowe grupy funkcyjne. Wspomniane czynności wykonywano w piecu rurowym pod obniżonym ciśnieniem w atmosferze argonu. Wytworzono błony o transparentności powyżej 80 % i przewodności elektrycznej powyżej 200 S/cm, o potencjalnym zastosowaniu w transparentnych przewodnikach, np. giętkich wyświetlaczach elektronicznych. W aplikacjach tego rodzaju grafen może zastąpić tlenek indu domieszkowany cyną (ITO) ze względu na ograniczoną dostępność, wysoką cenę, kruchość i brak odporności na obróbkę cieplną indu. Wadą opisaną metody jest konieczność obróbki termicznej błony w celu nadania jej odpowiedniej przewodności elektrycznej, co znacznie ogranicza użycie jej w elektronice, bazującej na materiałach polimerowych. Obniżenie zaś temperatury obróbki w tej metodzie wpływa na zmniejszenie przewodności elektrycznej do wartości ok. 10 S/cm [16].

Próbą uniknięcia takich problemów jest eksfoliacja grafenu z grafitu w rozpuszczalnikach organicznych lub wodnych roztworach środków powierzchniowo czynnych. De z zespołem [17] wytworzyli błonę grafenową przy użyciu wodnego roztworu soli sodowej kwasu cholowego. Oprócz dużej transparentności (powyżej 90 %) oraz giętkości charakteryzuje się on jednak zbyt małą przewodnością elektryczną (ok. 100 S/cm), nie nadaje się zatem do zastosowań w elektronice a także na ogniwa fotowoltaniczne. Możliwe jest wytworzenie błony grafenowej na nośniku GnO, z wodnej dyspersji. Otrzymany węglowy nanokompozyt jest giętki i wykazuje porównywalne z metalami właściwości termoprzewodzące [18].

Kolejna metoda uzyskiwania giętkiej błony grafenowej wykorzystuje techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz laminowania. Warstwę grafenu wytwarzano z metanu, na oczyszczonej i zredukowanej folii miedzianej w temp. 1000 °C, następnie ją schładzano i laminowano folią z poli(tereftalanu etylenu) (PET) w temp. 130 °C. Miedzianą folię wytrawiono w celu otrzymania giętkiej błony grafenowej na folii PET. Charakteryzuje się ona transparentnością powyżej 88 % oraz wartością przewodności elektrycznej, odpowiednią do zastosowań w wyświetlaczach elektronicznych [19].

Transparentne i elektroprzewodzące błony z nanorurek węglowych SWCNT można otrzymać metodami: zanurzeniową, natryskową, elektroforetyczną i na drodze filtrowania próżniowego. Błony o transparentności 86 %, wykonane metodą zanurzeniową są bardziej gładkie i wykazują lepszą przewodność elektryczną niż wykonane innymi metodami [20]. W metodzie zanurzeniowej SWCNT można dyspergować w wodzie, przy użyciu dodocylobenzenosulfonianu sodu jako środka wspomagającego dyspersję, w warunkach stężenia SWCNT w kąpeli rzędu 1 % mas. Błonę tworzy się na podłożu PET, szklanym, bądź szklanym pokrytym ITO, w obecności promotora adhezji, np. 1,2-aminopropylotrietoksylsilanu. Materiał o odpowiednich właściwościach elektrycznych uzyskuje się w wyniku kilkukrotnego zanurzenia podłoża w kąpeli [21]. Obecnie, produkowane komercyjnie powłoki z CNT charakteryzują się przewodnością elektryczną do 5 000 S/cm i transparentnością powyżej 90 %. Można je pokrywać szeroką gamą polimerów powłokotwórczych, a zastosowanie obejmuje wyświetlacze elektroniczne, panele dotykowe, ogniwa fotowoltaniczne, powłoki antystatyczne i pochłaniające fale elektromagnetyczne [22].

Opracowanie w ramach projektu FP 7-285908 „Development of film and coating products to replace conventional high volatile organic content and heavy metal field formulations for specialty electrically conductive coatings market” finansowanego przez Unię Europejską.

LITERATURA

1. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. i inni: *Carbon* 2010, **48**, 2127.
2. Kuilla T., Bhadra S., Yao D. i inni: *Prog. Polym. Sci.* 2010, **35**, 1350.
3. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W.: *Macromolecules* 2010, **43**, 6515.
4. Li B., Zhong W. H.: *J. Mater. Sci.* 2011, **4**, 5595.
5. Hui Q.: Ph. D. thesis, City University of Hong Kong, 2009.
6. Yu A., Ramesh P., Sun X. i inni: *Adv. Mater.* 2008, **20**, 4740.
7. Salavagione H. J., Martinez G., Ellis G.: *Macromol. Rapid Commun.* 2011, **32**, 1771.
8. Sangermano M., Marchi S. i inni: *Macromol. Mater. Eng.* 2011, **296**, 401.
9. Ha H., Kim S. C.: *Macromol. Res.* 2010, **18**, 674.

10. Song H. J., Zhang Z. Z., Men H. H. i inni: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4092.
11. Jung Y. C., Kim J. H., Hayashi T. i inni: *Macromol. Rapid Commun.* 2012, **33**, 628.
12. Liu L., Zheng Z., Gu C. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2010, **70**, 1697.
13. Aida T., Fukushima T.: *Phil. Trans. R. Soc. A* 2007, **365**, 1539.
14. Peng M., Qi J., Zhou Z. i inni: *Langmuir* 2010, **26**, 13 062.
15. Hong K., Kim S. H., Yang C. i inni: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 74.
16. Wang S. J., Geng Y., Zheng Q. i inni: *Carbon* 2010, **48**, 1815.
17. De S., King P. J., Lotya M. i inni: *Small* 2010, **6**, 458.
18. Tian L., Anilkumar P., Cao L. i inni: *ACS Nano* 2011, **5**, 3052.
19. Verma V. P., Das S., Lahiri I. i inni: *Appl. Phys. Lett.* 2010, **96**, 203 108.
20. de Andrade M. J., Lima M. D., Skakalova V. i inni: *Phys. Status Solidi* 2007, **1**, 178.
21. Andrew Ng M. H., Hartadi L. T., Tan H. i inni: *Nanotechnology* 2008, **19**, 205 703.
22. Glatkowski P. J. i inni: Nanotech Conference & Expo 2009, Houston, USA.

Otrzymano 26 VI 2012 r.

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ZAKŁAD TWORZYW SZTUCZNYCH
i Sekcja Tworzyw Sztucznych OW SIMP w Poznaniu
zapraszają na

XII MIĘDZYNARODOWĄ KONFERENCJĘ NAUKOWO-TECHNICZNĄ „Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych”

Rydzyzna, 13–15 maja 2013 r.

Przewodniczący Konferencji: prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński

Z-ca przewodniczącego: dr hab. Krystyna Kelar, prof. nadzw.

Przewodniczący Komitetu Naukowego: prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz

Program naukowy Konferencji obejmuje następujące problemy:

- Chemiczna i fizyczna modyfikacja polimerów
- Nanokompozyty polimerowe
- Nowe technologie i urządzenia do przetwórstwa
- Właściwości i zastosowanie modyfikowanych polimerów
- Recykling tworzyw polimerowych
- Polimery i technologie ekologiczne

Forma obrad: referaty plenarne, komunikaty, sesja plakatowa.

Oplata konferencyjna: 1100,00 zł + VAT (do 15 kwietnia 2013 r.).

Oplata obejmuje: materiały konferencyjne, wyżywienie, zakwaterowanie, imprezy towarzyszące.

Terminy: zgłoszenie udziału w konferencji — **15 stycznia 2013 r.**, termin nadsyłania tekstów wystąpień do publikacji — **28 lutego 2013 r.**

Zapraszamy do aktywnego uczestnictwa w konferencji firmy zainteresowane promocją swoich wyrobów i usług oraz poszukujące nowych rozwiązań.

Informacje: dr inż. Monika Knitter, tel. (61) 665-2894, fax. (61) 647-5814,

e-mail: Monika.Knitter@put.poznan.pl, Politechnika Poznańska,

Instytut Technologii Materiałów, Piotrowo 3, 61-138 Poznań

<http://plastics.put.poznan.pl/>