

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut
Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin. E-mail koresp.: tees@zut.edu.pl

Nanostruktury węglowe i filmy lub powłoki polimerowe z ich udziałem.

Część II. Filmy i powłoki polimerowe z udziałem nanostruktur węglowych

Streszczenie – W drugiej części artykułu zestawiono najnowsze osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania filmów i powłok polimerowych z nanostrukturami węglowymi, użytymi zarówno w roli napełniaczy jak i samodzielnych filmów z materiału węglowego.

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

Carbon nanostructures and films or coatings with their content.

Part II. Films and polymer coatings with carbon nanostructures

Summary – In the second part of the article latest developments in polymer films and coatings with nanocarbons, both as nanofillers or as independent layers of carbon material is presented.

Keywords: graphene, carbon nanotubes, polymer films and coatings

1. Wstęp

Głównymi cechami grafenu i CNT, które czynią je doskonałymi napełniaczami są wysoka i możliwa do regulowania przewodność elektryczna i cieplna, bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna. Ponadto pojedyncze warstwy grafenu cechują się bardzo wysoką transparentnością (>97%) i pewną elastycznością [1]. Grafen i CNT poprawiają właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne filmów polimerowych przy bardzo małych udziałach wagowych (<1%) [2]. Podstawową wadą nanonapełniaczy grafenowych i CNT jest ich wysoka cena. Dodatek tanich konwencjonalnych napełniaczy węglowych jak sadza czy grafit ekspandowany również poprawia przewodnictwo elektryczne i cieplne

filmów polimerowych [3] jednak te tradycyjne wypełniacze węglowe nie są transparentne a ich dodatek musi być co najmniej 10 krotnie większy niż nanostruktur.

Rozwiązaniem pośrednim między jakością grafenów i nanorurek a niską ceną węglowych wypełniaczy klasycznych są nanocząstki grafitu. Polepszają one właściwości mechaniczne, elektryczne i termoprzewodzące materiałów polimerowych [4]. Kompozyty polimerowe z nanocząstkami grafitu wykazują znaczne obniżenie palności, zwiększenie modułu Younga, modułu zachowawczego i temperatury zeszklenia [5]. Możliwe jest również wykorzystanie wypełniaczy hybrydowych będących mieszaniną różnych nanostruktur węglowych, niekiedy także z klasycznymi wypełniaczami węglowymi.

Przedstawiono tu opisane w ostatnich latach osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania filmów polimerowych oraz powłok z wykorzystaniem nanostruktur węglowych. Uwzględniono zarówno filmy i powłoki polimerowe z nanostrukturami węglowymi wykorzystanymi w roli wypełniaczy jak i warstwy złożone z samego materiału węglowego.

2. Filmy i powłoki z nanonapełniaczami węglowymi

Żywice epoksydowe na bazie bisfenoli dobrze mieszają się ze strukturami węglowymi. Dodatek 5 % wag. GnO do żywicy epoksydowej powoduje wzrost przewodnictwa cieplnego z 0,25 W/mK (czysta żywica) do 1 W/mK, co znacznie poprawia termostabilność powłoki natomiast dodanie 20 % wag. GnO zwiększa ten parametr aż do 6,4 W/mK. Ponadto dodatek grafenu lub GnO do żywicy poprawia jej właściwości barierowe względem gazów. Podczas gdy już niewielka ilość grafenu wystarcza do znacznej poprawy właściwości elektrycznych to do poprawy przewodnictwa cieplnego powłoki konieczne jest użycie znacznie większej ilości wypełniacza [2].

Dodatek 10 % wag. hybrydowego wypełniacza SWCNT/grafen, do żywicy epoksydowej, nadaje jej lepsze przewodnictwo cieplne niż taki sam dodatek grafenu lub

SWCNT. Grafen wykazuje prawie dwukrotnie lepsze przewodnictwo cieplne od SWCNT, ale jego mieszana z SWCNT w stosunku wagowym 3:1 ma wyraźnie lepszą przewodność cieplną niż grafen. Wynika to z tego, że płytki grafenu i giętkie SWCNT tworzą uporządkowaną strukturę w której dwuwymiarowe płytki Gn są połączone jednowymiarowymi SWCNT, co zwiększa liczbę dróg przewodzenia ciepła [6]. Hybrydowy napełniacz złożony z nanocząstek grafenu (70 % wag.), sadzy (10 % wag.) oraz nanorurek węglowych (20 % wag.) dodany do żywicy epoksydowej poprawia przewodnictwo elektryczne powłoki bardziej niż dodatek nanorurek węglowych o tej samej masie [4]. Przeprowadzono również reakcję sieciowania żywic epoksydowych w obecności tlenku grafenu. GnO został wbudowany w matrycę, polepszając jej właściwości mechaniczne [7].

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

Ha i Kim [9] otrzymali powłoki poliuretanowo-akrylowe z MWCNT utwardzane promieniowaniem UV. Jako surowce zastosowano dwufunkcyjne oligouretany oraz monomer metakrylowy. MWCNT sonifikowano w mieszaninie reakcyjnej bezpośrednio przed procesem utwardzania. MWCNT dobrze dyspergują się w obecności oligouretanów aromatycznych z powodu oddziaływań elektronów π nanorurek oraz pierścieni aromatycznych. Dodatek 0,02 % wag. MWCNT nadaje powłoce właściwości

antystatyczne, natomiast zwiększenie udziału MWCNT do 0,1 % wag. obniża rezystywność powłoki aż o 7 rzędów. Z drugiej strony, obecność MWCNT obniża wydajność i szybkość reakcji fotoutwardzania z powodu absorpcji promieniowania UV.

Song ze współpr. [10] wykonali powłoki poliuretanowe z MWCNT funkcjonalizowanymi toluilendiizocyanianem metodą natryskową. Dodatek 1 % wag. funkcjonalizowanych MWCNT zwiększa odporność powłoki na ścieranie o ponad 100 %, przy obciążeniu 300 N. Ponadto dodatek ten powoduje zauważalny przyrost współczynnika tarcia.

Jung ze współpr. [11] otrzymali filmy poliuretanowe z grafenem jako napelniaczem. Grafen otrzymano w wyniku intensywnej dwuetapowej sonifikacji zawiesiny grafitu ekspandowanego w N-metylopirolidonie (NMP) przez 14 h w temperaturze 4 °C poprzedzającej wirowanie przez 1,5 h. Poliuretanowy kopolimer blokowy z pamięcią kształtu sonifikowano w NMP przez 0,5 h. Następnie oba roztwory mieszano w reaktorze szklanym przez 24 h w temperaturze otoczenia, po czym wylano na szalkę Petriego i odparowywano rozpuszczalnik przez 72 h w temperaturze 60°C w celu otrzymania filmu o zawartości grafenu ok. 0,1 % wag. Otrzymano częściowo przezroczysty materiał koloru brązowego (transparentność 85 %) o grubości 150 µm i przewodnictwie elektrycznym ok. 0,002 S/cm.

Zespół Liu i współpr. [12] otrzymał nanokompozyt: MWCNT związany niekowalencyjnie z matrycą kopolimeru poliuretan/polimeryzująca ciecz jonowa. Zawiesinę MWCNT w dimetyloformamidzie (DMF) o stężeniu 1 mg/ml dodano do prepolimeru poliuretan/tetrafluoroboran 1-hydroksyetylo-2-metyloimidazoliowy, po czym mieszaninę sonifikowano przez 1 h, odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem i sieciowano kompozyt w podwyższonej temperaturze.

Możliwe jest tworzenie fizycznych żeli przez mieszanie cieczy jonowych imidazoliowych z nanorurkami węglowymi. Można do tego celu użyć również polimeryzujących cieczy imidazoliowych. Film wytworzony w wyniku polimeryzacji cieczy jonowej imidazoliowej z ugrupowaniami metakrylowymi napełniony SWCNT wykazuje przewodnictwo elektryczne 1 S/cm oraz zwiększony 120-krotnie moduł Younga w porównaniu do filmu bez napełniacza. Kompozyt można wykorzystać jako materiał na elektrody [13].

Peng ze współpr. [14] otrzymali transparentną powłokę z nanorurkami węglowymi w następujący sposób. Przeprowadzono eksfoliację MWCNT przy pomocy hybrydowego środka dyspergującego składającego się z kopolimeru styren/bezwodnik maleinowy hydrolizowanego wodą amoniakalną (HSMA), oraz nanokrzemionki, w obecności krzemoorganicznego promotora adhezji – γ -aminopropylotrietoksyilanu. MWCNT z HSMA zostały zmieszane z roztworem ortokrzemianu tetraetylu w etanolu i naniesione na podłoże szklane metodą natryskową. Następnie powierzchnię pokryto fluoroalkilosilanem i ogrzewano w temperaturze 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 zdolność do odprowadzania ładunków elektrostatycznych. Powłoki o podobnych właściwościach można otrzymać stosując w miejsce nanokrzemionki TiO_2 w obecności promotorów tytanoorganicznych.

Hong z zespołem [15] otrzymali usieciowane filmy polimerowe przez utwardzanie UV pod próżnią kompozycji złożonej z kwasu poli(4-styrenosulfonowego) (PSS) i funkcjonalizowanych niekowalencyjnie za jego pomocą MWCNT. Nanorurki

rozproszono w roztworze wodnym PSS na drodze sonifikacji. Utwardzanie przeprowadzono bez udziału dodatkowego fotoinicjatora. Otrzymano film o przewodnictwie elektrycznym 60 S/cm. Właściwości elektryczne uzyskanego filmu pozwalają na zastosowanie go w wytwarzaniu organicznych tranzystorów polowych, a usieciowany materiał jest nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

3. Filmy z samego materiału węglowego

Film grafenowy otrzymano w sposób następujący. Grafit eksfoliowano w kwasie mrówkowym metodą sonifikacji w celu uzyskania nanocząstek grafitu, które poddano następnie utlenianiu za pomocą mieszaniny utleniaczy: HNO_3 , H_2SO_4 i KMnO_4 . Mieszaninę „rozpuszczono” w wodzie i dializowano przez 7 dni w celu otrzymania koloidalnego roztworu tlenku grafitu, który następnie poddano sonifikacji i wirowaniu oraz redukcji hydrazyną. Otrzymano koloidalny roztwór tlenku grafenu, który filtrowano pod obniżonym ciśnieniem na membranie z modyfikowanej celulozy w celu otrzymania dobrze upakowanej warstewki GnO na podłożu celulozowym. Następnie membranę umieszczono na podłożu kwarcowym, odpowietrzono, przemyto acetonem, a film grafenowy na podłożu kwarcowym wygrzewano w temperaturze 400°C w celu relaksacji naprężeń i grafityzowano w temperaturze 1100°C w celu wyeliminowania tlenowych grup funkcyjnych. Czynności te wykonywano w piecu rurowym pod obniżonym ciśnieniem w atmosferze argonu. Otrzymano film o transparentności powyżej 80 % i przewodnictwie elektrycznym powyżej 200 S/cm. Potencjalne zastosowanie otrzymanego materiału to transparentne przewodniki, np. giętkie wyświetlacze elektroniczne. W tego typu zastosowaniach grafen może zastąpić tlenek indu domieszkowany cyną (ITO) z powodu ograniczonej dostępności, wysokiej ceny, kruchości i braku odporności na obróbkę cieplną indu. Wadą wyżej opisanej metody jest konieczność obróbki termicznej w celu nadania odpowiedniej przewodności elektrycznej filmowi (eliminacja tlenu) co znacznie ogranicza

zastosowania w elektronice, która bazuje na materiałach polimerowych. Obniżenie temperatury obróbki w tej metodzie powoduje pogorszenie przewodnictwa elektrycznego do wartości ok. 10 S/cm [16].

Próba rozwiązania tych problemów może być eksfoliacja grafenu z grafitu w rozpuszczalnikach organicznych lub wodnych roztworach środków powierzchniowo czynnych. De z zespołem [17] wytworzyli film grafenowy przy użyciu wodnego roztworu soli sodowej kwasu cholowego. Przy wysokiej transparentności (powyżej 90 %) oraz giętkości charakteryzuje się on jednak zbyt niską wartością przewodnictwa elektrycznego (ok. 100 S/cm) aby nadawał się on do zastosowań w elektronice a także na ogniwa fotowoltaniczne. Możliwe jest otrzymanie filmu grafenowego na nośniku GnO z wodnej dyspersji. Otrzymany węglowy nanokompozyt jest giętki, i wykazuje właściwości termoprzewodzące porównywalne z metalami [18].

Kolejnym podejściem do otrzymania giętkiego filmu grafenowego jest wykorzystanie techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz laminowania. Warstewkę grafenu wytworzono z metanu na oczyszczonej i zredukowanej folii miedzianej w temperaturze 1000°C, następnie schłodzono i zalaminowano folią PET w temperaturze 130°C. W dalszej kolejności wytrawiono miedzianą folię w celu otrzymania giętkiego filmu grafenowego na folii PET. Charakteryzuje się ona transparentnością powyżej 88 % oraz przewodnością elektryczną odpowiednią do zastosowań w wyświetlaczach elektronicznych [19].

Filmy z nanorurek węglowych SWCNT – transparentne i elektroprzewodzące można otrzymać metodami: zanurzeniową, natryskową, elektroforetyczną i przez filtrowanie próżniowe. Filmy wykonane metodą zanurzeniową są bardziej gładkie i wykazują lepsze przewodnictwo elektryczne niż wykonane innymi metodami przy tej samej transparentności wynoszącej 86 % [20]. W metodzie zanurzeniowej SWCNT

dyspergować można w wodzie przy udziale dodecylobenzenosulfonianu sodu jako środka wspomagającego dyspersję przy stężeniu SWCNT w kąpeli rzędu 1 % wag. Film tworzy się na podłożu PET, szklanym, bądź szklanym pokrytym ITO, przy udziale promotora adhezji, np. 1,2-aminopropylotrietoksyilanu. Film o odpowiednich właściwościach elektrycznych uzyskuje się w wyniku kilkukrotnego zanurzenia podłoża w kąpeli [21]. Obecnie produkowane komercyjnie powłoki z CNT charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym do 5000 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].

4. Literatura

- [1] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. et al.: Carbon 2010, 48, 2127
- [2] Kuilla T., Bhadra S., Yao D. et al.: 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., et al.: Adv. Mater. 2008, 20, 4740
- [7] Salavagione H. J., Martinez G., Ellis G.: Macromol. Rapid Comm. 2011, 32, 1771
- [8] Sangermano M., Marchi S. et al.: 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. et al.: Eur. Polym. J. 2007, 43, 4092
- [11] Jung Y. C., Kim J. H., Hayashi T. et al.: Macromol. Rapid Commun. 2012, 33, 628
- [12] Liu L., Zheng Z., Gu C. et al.: 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. et al.: Langmuir 2010, 26, 13062

- [15] Hong K., Kim S. H., Yang C. et al.: ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3 ,74
- [16] Wang S. J., Geng Y., Zheng Q. et al.: Carbon 2010, 48, 1815
- [17] De S., King P. J., Lotya M. et al.: Small, 2010, 6, 458
- [18] Tian L., Anilkumar P., Cao L. et al.: ACS Nano 2011, 5, 3052
- [19] Verma V. P., Das S., Lahiri I. et al.: Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 203108
- [20] de Andrade M. J., Lima M. D., Skakalova V. et al.: Phys. Status Solidi, 2007, 1, 178
- [21] Andrew Ng M. H., Hartadi L. T., Tan H. et al.: Nanotechnology 2008, 19, 205703
- [22] Glatkowski P. J. et al.: Nanotech Conference & Expo 2009, Houston, USA