



Polimerowe materiały kompozytowe przewodzące prąd

I. Czaja, L.A. Dobrzański

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: iwona.czaja@polsl.pl, email: leszek.dobrzanski@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia informacje dotyczące nanokompozytów polimerowych przewodzących prąd. Podjęto próbę wytłumaczenia zjawiska przewodności prądu w materiałach polimerowych. Przedstawiono charakterystykę nanokompozytów polimerowych oraz możliwości ich zastosowania.

Abstract: The article presents information on the conductive polymer nanocomposites. An attempt was made to explain the phenomenon of electrical conductivity in polymer materials. This paper presents a characterization of polymer nanocomposites and their possible applications.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, polimery przewodzące

1. WPROWADZENIE

Rozwój nanotechnologii, która stanowi interdyscyplinarną dziedzinę nauki dającą coraz większe możliwości, umożliwia wytwarzanie materiałów o zupełnie nowych i zaskakujących własnościach, które zyskują coraz szersze zastosowanie.

Nanokompozyty polimerowe stanowią nową grupę materiałów kompozytowych i zaliczane są do nanomateriałów. Zawierają one niewielką ilość napełniacza o rozmiarach nanometrycznych. Istotny wpływ na własności nanokompozytów polimerowych ma sposób jak i stopień rozdrobnienia cząstek oraz ich równomierne rozmieszczenie w objętości polimeru [1÷3].

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie nanokompozytami polimerowymi ze względu na ich duży potencjał wynikający z poprawy własności poprzez dodanie niewielkiej ilości nanocząstek. Znajdują one zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, elektronicznym czy budownictwie ze względu na swoje lepsze własności w porównaniu do konwencjonalnych odpowiedników [4].

Polimery przewodzące stanowią atrakcyjną grupę materiałów łączących własności metali i tworzyw sztucznych. Przyciągają uwagę w wielu dziedzinach nauki. Polimery przewodzące takie jak politiofeny, polipirole, polianiliny przyciągają wiele uwagi ze względu na swój mały ciężar czy wysoką przewodność elektryczną co umożliwia wykorzystanie ich w wielu różnych

zastosowaniach. Między innymi stosowane są na organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), organiczne urządzenia fotowoltaiczne, kondensatory, a także czujniki różnego rodzaju [5,6].

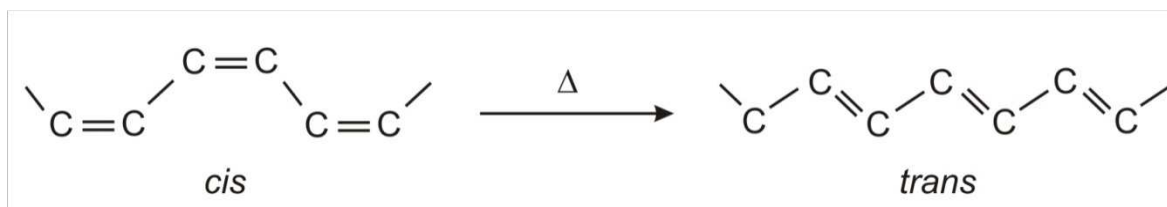
Poprzez połączenie polimerów przewodzących oraz nanonapełniaczy otrzymujemy nanokompozyty polimerowe przewodzące prąd. Materiały te stanowią obiecującą grupę materiałów, znajdującą coraz szersze zastosowanie. Ze względu na atrakcyjność zastosowań tych materiałów prowadzi się szeroko rozwinięte badania nad tą grupą.

2. POLIMERY PRZEWODZĄCE

Polimery przewodzące stanowią nowy rodzaj materiałów organicznych, które oferują ogromny potencjał aplikacyjny. Samoistnie przewodzące polimery stały się szeroko badanymi materiałami ze względu na ich intrygujące własności redoks i elektryczne [7,8].

W 2000 roku została przyznana nagroda Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie i rozwój polimerów przewodzących prąd. Do odkrycia doszło w 1974 roku w konsekwencji 1000-krotnego przedawkowania katalizatora Zieglera-Natty. W rezultacie na powierzchni cieczy poddawanej polimeryzacji uzyskano zamiast czarnego proszku poliacytylen. Uzyskany w postaci srebrzystego filmu materiał sprawił, że zaczęto szukać możliwości przewodzenia prądu elektrycznego przez polimery, których wygląd zbliżony jest do metali [9].

Poliacytylen (rys. 1) jest polimerem z podwójnym układem wiązań sprzężonych typu π , które są ułożone na przemian z wiązaniami pojedynczymi typu σ w łańcuchu głównym polimeru. Takie wiązania występują również w odmianach alotropowych węgla. W diamencie mamy do czynienia wyłącznie z kowalencyjnymi wiązaniami typu π , dlatego jest on izolatorem. Natomiast w graficie występuje układ dwuwymiarowy wiązań π oraz σ , stąd wykazuje on przewodnictwo elektryczne. W poliacytylenie mamy do czynienia z jednowymiarowym układem tych wiązań w łańcuchach [9].



Rysunek 1. Poliacytylen występuje w dwóch formach: cis i trans [10]

Figure 1. Polyacetylene exists in two forms: cis and trans [10]

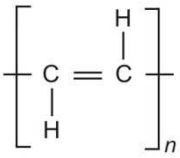
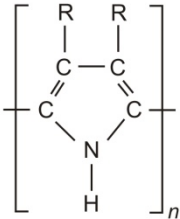
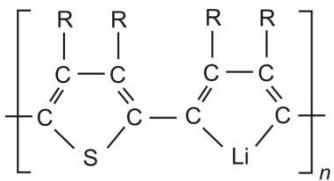
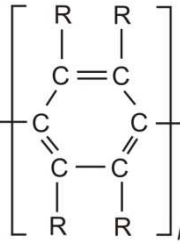
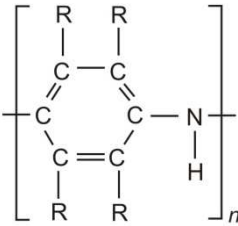
Poliacytylen nie znalazł szerszego zastosowania praktycznego z powodu podatności na utlenianie w atmosferze powietrza, wrażliwość na zawilgocenie, nierozpuszczalność oraz dużą tendencję do rozkładu w podwyższonej temperaturze [9].

Przebadano również inne materiały polimerowe posiadające układ wiązań sprzężonych, które pomimo tego iż wykazują mniejszą konduktywność od poliacytylenu znajdują zastosowanie praktyczne ze względu na odporność na utlenianie i zawilgocenie. W tabelicy 1 przedstawiono wybrane polimery wykazujące przewodnictwo elektryczne oraz ich struktury [9].

W polimerach przewodzących prąd elektryczny do podstawowych jednostek monomerycznych przyłączone zostają różne grupy funkcyjne. Zapewniają one różne własności fizyczne i chemiczne np. reagują na zmianę wilgotności, pola magnetycznego i/lub elektrycznego, obecność niektórych substancji chemicznych, czy zmiany natężenia światła [9].

Tablica 1. Struktury chemiczne wybranych polimerów wykazujących przewodnictwo elektryczne [9]

Table 1. The chemical structures of selected polymers having electrical conductivity [9]

Materiał polimerowy	Struktura monomeru
Poliacetylen – PAC	
Polipirol – PPy	
Politiofen – PTh	
Poli-para-fenylen – PPP	
Polianilina – PANI	
<i>R oznacza H lub grupę funkcyjną</i>	

Przewodnictwo elektryczne σ stanowi odwrotność oporności właściwej materiału ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{RS} \quad (S \times cm^{-1}) \quad (1)$$

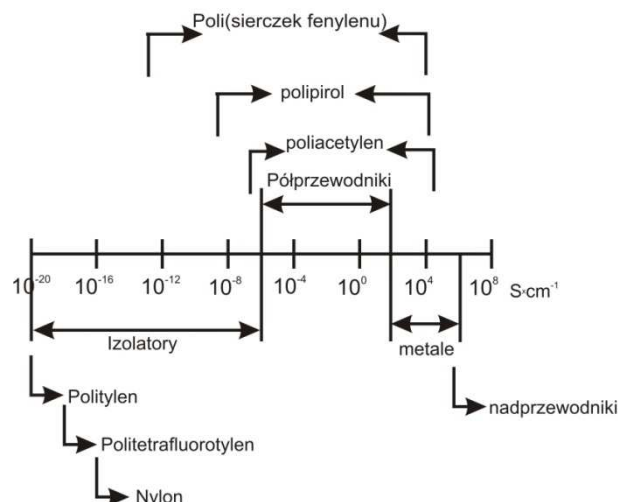
gdzie: l – długość próbki (cm), R – opór próbki (Ω), S – przekrój poprzeczny próbki (cm^2).

Jednostką przewodnictwa elektrycznego jest $S \times cm^{-1}$. Zależy ono od gęstości swobodnych nośników ładunku (tzw. dziur i elektronów):

$$\sigma = e(n_p \mu_p + n_e \mu_e) \quad (2)$$

gdzie: e – ładunek elektryczny elektronu, n_p – gęstość dziur, μ_p – ruchliwość dziur, n_e – gęstość elektronów, μ_e – ruchliwość elektronów.

Poniżej temperatury zeszklenia przewodnictwo elektryczne polimerów mieści się w zakresie $10^{-12} \div 10^{-19} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$, natomiast powyżej T_g następuje zwiększenie przewodnictwa do $10^{-6} \div 10^{-1} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$. Na rysunku 2 przedstawiono przewodnictwo różnych materiałów [10].



Rysunek 2. Przewodnictwo elektryczne różnych materiałów [10]

Figure 2. Electrical conductivity of different materials [10]

Mechanizm przewodzenia polimerów czyli powstanie swobodnych nośników ładunku oraz ich transport jest możliwy dzięki sprzężonym wiązaniom podwójnym. Transport ten odbywa się za pomocą tworzących się wiązań podwójnych:

- solionów obojętnych (rodników),
- solionów naładowanych (kationorodników),
- polaronów (aminorodników),
- biopolaronów (dwukationów).

Solion stanowi zaburzenie struktury elektronowej przemieszczającej się bez rozproszenia energii. Natomiast polarny i biopolarony to naładowane, bezspinowe nośniki ładunku [10].

Domieszki stosowane w polimerach mają za zadanie usunięcie lub dodanie elektronów. W wyniku usunięcia elektronu z pasma walencyjnego polimerów, takich jak poliacetylen lub polipirol, powstaje dziura elektronowa zdelokalizowana (zakotwiczona), inaczej niż w klasycznej teorii pasmowej. Ruchliwość kationorodnika wzdłuż łańcucha poliacetyleny jest duża, co powoduje przepływ prądu elektrycznego [9].

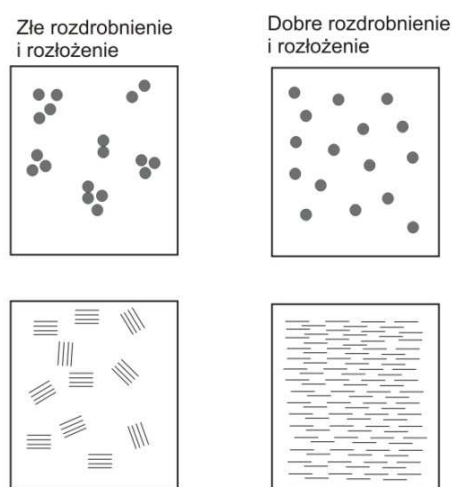
Proces domieszkowania nie powoduje zmiany morfologii ani krystaliczności polimeru. Cząsteczki stosowanych domieszek wchodzą w luki między łańcuchami w strukturze krystalicznej powodując zwiększenie nieco odległości między nimi [10].

Polimery przewodzące prąd elektryczny stanowią interesującą grupę materiałów ze względu na swoje możliwości aplikacyjne. Podstawową ich zaletą jest niski koszt wytwarzania. O możliwościach zastosowania decyduje również struktura chemiczna polimerów przewodzących prąd oraz związane z tym podstawowe własności użytkowe [9].

3. NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

Nanokompozyty polimerowe stanowią bardzo interesującą grupę materiałów nanokompozytowych zarówno pod względem badawczym jak i aplikacyjnym. Wynika to z unikalnych

własności jakimi się charakteryzują. Należą do nich przede wszystkim duża wytrzymałość mechaniczna oraz własności barierowe, które uzyskuje się już przy kilkuprocentowej zawartości nanonapełniacza. Nanonapełniacze mogą przyjmować różne kształty i wymiary. Najczęściej stosowane są substancje nieorganiczne w postaci nanowłókien i nanorurek, nanokrzeminka, krzemianów warstwowych różnego rodzaju, metali i ich związków oraz gazów. Na własności kompozytów polimerowych ma wpływ wielkość powierzchni styku fazy rozproszonej (napełniacza) oraz charakter oddziaływań między fazą ciągłą a rozproszoną. Większa powierzchnia właściwa nanonapełniaczy, w porównaniu do konwencjonalnych napełniaczy, wpływa na mocniejsze oddziaływanie z powierzchnią polimeru. Aby zapewnić jak największą powierzchnię kontaktu nanonapełniacza i polimeru, nanonapełniacz musi być bardzo dobrze zdyspergowany w osnowie polimeru (rys. 3) [3,11,12].



Rysunek 3. Przykłady różnego rozdrobnienia i rozkładu przestrzennego nanocząstek w objętości kompozytu [3]

Figure 3. Examples of different fragmentation and spatial distribution of nanoparticles in the composite volume [3]

Bardzo istotny wpływ na własności nanokompozytów polimerowych ma stopień rozdrobnienia nanocząstek oraz ich równomierny rozkład w objętości polimeru. Dość trudno jest uzyskać te warunki ze względu na bardzo małe wymiary nanocząstek oraz ich tendencję do tworzenia aglomeratów wiązanych głównie siłami Van der Waalsa, co zwiększa na ogół lepkość kompozycji z polimerami [3].

Wprowadzenie nanododatku metalu lub jego związku do matrycy polimerowej ma na celu uzyskanie odpowiednich własności elektrycznych, m.in. przewodzących, półprzewodzących, antystatycznych. Najczęściej stosowane metale w nanokompozytach polimerowych to srebro, złoto i miedź [13].

Kompozyty przewodzące prąd elektryczny składają się z polimeru bądź ich mieszaniny oraz napełniacza przewodzącego. Polimer stanowiący osnowę decyduje o własnościach użytkowych. Natomiast zdyspergowane w osnowie cząstki przewodzące stykają się wzajemnie tworząc ścieżki przewodzące [14].

Ze względu na swoje zalety kompozyty polimerowe przewodzące prąd elektryczny znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach. Wykorzystywane są np. jako warstwa ekranująca w kablach oraz urządzeniach wrażliwych na działanie pola elektromagnetycznego, węzłach

i rurach przemysłowych dla mediów podatnych na eksplozje w wyniku gromadzenia się ładunku elektrostatycznego, w medycynie, elektronice i motoryzacji [14].

Badania nad własnościami nanokompozytów polimerowych wykazały, że w zależności od rodzaju matrycy polimerowej oraz użytego nanododatku możliwe jest uzyskanie nowych własności takiego nanokompozytu lub pogłębienie już istniejących w porównaniu do własności kompozytów konwencjonalnych. Dostępna szeroka gama nanododatków daje duże możliwości rozwoju umożliwiając uzyskanie nanokompozytów polimerowych o bardzo interesujących własnościach [13].

INFORMACJE

Iwona Czaja jest stypendystą projektu nr POKL.04.01.01-00-003/09-00: „Otwarcie i rozwój studiów inżynierskich i doktoranckich w zakresie nanotechnologii i nauki o materiałach” (INFONANO) w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Kierownikiem projektu jest prof. dr hab. inż. L.A. Dobrzański.

LITERATURA

1. M. Kacperski, Nanokompozyty polimerowe, *Kompozyty* 3/7 (2003) 225-231.
2. Z. Rosłaniec, Nanokompozyty i nanotechnologie polimerowe: badania i perspektywy, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Chemia* 20 (2009) 121-125.
3. W. Królikowski, Z. Rosłaniec, Nanokompozyty polimerowe, *Kompozyty* 4/9 (2004) 3-16.
4. L.J. Lee, Ch. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, G. Xu, Polymer nanocomposite foams, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 2344-2363.
5. B. Somboonsub, M.A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D.A. Scola, G.A. Sotzing, Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT – Sulfonated poly(imide), *Polymer* 51 (2010) 1231-1236.
6. H. Bagheri, Z. Ayazi, M. Naderi, Conductive polymer-based microextraction methods: A review, *Analytica Chimica Acta* 767 (2013) 1-13.
7. J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Application of conducting polymer technology in micro-system, *Sensors and Actuators A* 51 (1995) 57-66.
8. X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. Wen, Y. Wei, One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 671-712.
9. L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012.
10. J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa, 2013.
11. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska (red.), *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa, 2010.
12. R. Jeziórska, Nanokompozyty polimerowe – struktura, metody wytwarzania i właściwości, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Chemia* 20 (2009) 63-67.
13. M. Olejnik, Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków, *Techniczne Wyroby Włókiennicze* (2008) 25-31.
14. S. Frąckowiak, M. Kozłowski, Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące jako materiały o potencjale sensorycznym, *Polimery* 55/5 (2010) 390-398.