

Edyta GIBAS

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

## Polimery i dodatki przewodzące

**Streszczenie:** W artykule stanowiącym przegląd literatury dotyczący rozwoju technologii z dziedziny polimerów przewodzących omówiono zagadnienia związane z otrzymywaniem i właściwościami polimerów oraz napełniaczy przewodzących prąd. Omówiono właściwości napełniaczy przewodzących oraz możliwość ich wykorzystania w kompozytach polimerowych.

**Słowa kluczowe:** polimery przewodzące, sadza przewodząca, grafen, kompozyty przewodzące

### POLYMERS AND CONDUCTIVE ADDITIVES

**Abstract:** The article is a review of the literature concerning the development of technology in the field of conducting polymers. The problems concerning the preparation and properties of polymers and conductive fillers were discussed. We discuss the properties of the conductive fillers and the possibility of their use in polymer composites.

**Keywords:** conductive polymers, carbon black, graphene, polymer composites

### WSTĘP

Polimery to związki, które znajdują coraz szersze zastosowanie we współczesnym świecie. Zdecydowana większość polimerów należy do dielektryków, czyli materiałów nie przewodzących prądu elektrycznego. Konsekwencją ich dobrych właściwości elektroizolacyjnych jest gromadzenie się ładunku elektrycznego, powstającego w wyniku tarcia lub zetknięcia się powierzchni i ładowanie się przedmiotów wykonanych z tworzyw sztucznych do wysokiego potencjału, stwarzającego zagrożenie pożarowe i wybuchowe. Istnieje jednak pewna szczególna grupa polimerów, to polimery przewodzące. Ich historia zaczyna się w drugiej połowie lat siedemdziesiątych, kiedy to H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger opublikowali wyniki swoich badań nad organicznymi polimerami przewodzącymi prąd elektryczny (choć same polimery takie jak polianilina czy politiofen były znane już w pod koniec XIX wieku). Za badania nad tymi związkami organicznymi w 2000 roku Alan Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.

Polimery przewodzące to organiczne przewodniki elektryczności wykazujące specyficzne właściwości elektronowe, wynikające z obecno-

ści w makrocząsteczce skoniugowanego szkieletu  $\pi$ -elektronowego [1, 2]. Do głównych przedstawicieli tej grupy materiałów zalicza się układy heterocykliczne, takie jak poli(siarczyk fenylenu), polipirol, politiofen, polifuran, polikarbazol i polianilina. Pierwsze polimery przewodzące były nietrwałe, nierozpuszczalne i nietopliwe, a przez to nieprzetwarzane w technologicznie użyteczne formy. Nie wzbudzały więc praktycznie żadnego zainteresowania naukowców zajmujących się przemysłowym zastosowaniem tworzyw sztucznych. Jednakże ten obraz w ciągu ostatnich lat zmienił się radykalnie. Obecnie poszukiwania nowych przewodzących polimerów koncentrują się na otrzymaniu takich monomerów, jakich utlenienie skutkowałoby otrzymaniem produktów charakteryzujących się małą szerokością przerwy energetycznej ( $E_g$ ), możliwą do osiągnięcia między innymi na drodze obniżenia potencjału jonizacji. Badania mają na celu także poprawienie efektywności transportu ładunku w makrocząsteczkach oraz wytworzenie materiału o dużej stabilności zarówno termicznej, jak i mechanicznej [3, 4].

Polimery przewodzące stały się obecnie bardzo interesującymi tworzywami znajdującymi zastosowanie w produkcji ogniw paliwowych, baterii, akumulatorów i sensorów elektrochemicznych. Są to nowoczesne materiały charak-

teryzujące się znacznym przewodnictwem jonowym w połączeniu z dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz dużą stabilnością termiczną. Można je otrzymywać wykorzystując znane, tradycyjne polimery, do których wprowadza się kompleksy soli nieorganicznych. Takie ich domieszkowanie dodatkami zwiększającymi przewodnictwo wymaga jednak stosowania dużych ilości domieszek (ok. 30% mas.), co z reguły wpływa na pogorszenie szeregu właściwości użytkowych powstającego materiału.

W zależności od mechanizmu przewodzenia prądu elektrycznego wyróżniamy:

- Polimery przewodzące jonowo – zawierające w swojej budowie grupy funkcyjne zdolne do tworzenia jonów, np. grupa sulfonowa lub aminowa.
- Polimery przewodzące redoksowo – posiadające w swojej budowie grupy funkcyjne zdolne do odwracalnego procesu utleniania i redukcji, a w związku z tym pozwalające na przemieszczanie się elektronów, czyli przepływ prądu
- Polimery przewodzące elektronowo – zawierają one zdelokalizowane elektrony  $\pi$  tworzące chmurę elektronową (podobną do tej w kryształach metalicznych) w obrębie łańcucha głównego. Przewodnictwo takich związków mieści się w szerokim zakresie od  $10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$  (charakterystycznym dla izolatorów) do ponad  $10^4 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$  co odpowiada wartościom przewodników.

### MECHANIZM PRZEWODZENIA PRĄDU PRZEZ POLIMERY

Przewodzenie prądu elektrycznego przez tę grupę polimerów polega na:

- ruchu elektronów w obrębie pojedynczych cząsteczek
- przeskokach elektronów pomiędzy sąsiednimi makrocząsteczkami.

Zjawisko przewodnictwa elektrycznego wymaga obecności zdelokalizowanych elektronów, a co za tym idzie konieczności występowania wiązań podwójnych w strukturze łańcucha makrocząsteczki. Polimery o przemiennych wiązań pojedynczych i podwójnych można prze-

kształcić w metale organiczne w wyniku reakcji domieszkowania. Usunięcie niektórych elektronów z wiązań podwójnych powoduje utworzenie dziur elektronowych, które mogą swobodnie przemieszczać się wzdłuż łańcucha. Neutralność elektryczną układu zapewniają aniony domieszki znajdujące się w przestrzeni międzylańcuchowej. Zadaniem substancji domieszkującej jest oddanie lub pobranie elektronów z makrocząsteczki [6].

### DOMIESZKOWANIE

Polimery przewodzące podobnie jak tradycyjne półprzewodniki można domieszkować wprowadzając lub usuwając elektrony z układu. Wykonuje się to jednakże poprzez odwracalne utlenianie lub redukcję łańcucha głównego zawierającego zdelokalizowane  $\pi$ -elektrony. Polimery zmodyfikowane w ten sposób mogą nawet posiadać przewodnictwo elektryczne zbliżone do wartości osiąganych przez przewodniki metaliczne.

### POLIMERY PRZEWODZĄCE PRĄD

Polimer przewodzący	wzór
Poliacetylen	
Polipirol	
Politiofen	
Polianilina	
Poli(p-fenylen)	
Poli(3,4-etylenodioksytiofen)	

Rys. 1. Wybrane polimery przewodzące

Fig. 1. Selected conductive polymers

Wspólną cechą polimerów przewodzących jest obecność w ich strukturze układu sprzę-

zonych wiązań podwójnych, a najprostszym związkiem tego typu jest poliacetylen. Jednak sama obecność układu wiązań podwójnych nie wystarcza, ponieważ poliacetylen jest zaledwie półprzewodnikiem o dość niskim przewodnictwie właściwym, znacznie mniejszym niż dla powszechnie stosowanego krzemu (dla którego przewodnictwo właściwe wynosi około  $10^{-3}$  S/m).

### POLIACETYLEN

Poliacetylen (Rys. 1) był znany już od 1974r. w postaci czarnego, nieprzewodzącego prądu elektrycznego proszku. Dzięki zastosowaniu utleniaczy takich jak chlor, brom i pary jodu otrzymano w 1977r. filmy poliacetylenowe wykazujące przewodnictwo rzędu  $10^9$  razy większe, niż otrzymywane bez utleniaczy. Zjawisko to nazwano domieszkowaniem. Domieszkowany poliacetylen wykazywał najwyższe spośród wszystkich dotąd poznanych polimerów przewodnictwo elektryczne (ok.  $10^5$  S/m), podczas gdy przewodnictwo elektryczne srebra i miedzi wynosi  $10^8$  S/m [7].

Odkrycie przewodzącego poliacetyleny pobudziło wyobraźnię badaczy, pojawiły się też nadzieje na rychłe zastosowania praktyczne „metali syntetycznych”. Dodatkowo nadzieje te utwierdziła przeprowadzona w firmie BASF synteza poliacetyleny o przewodnictwie zbliżonym do przewodnictwa miedzi. Poliacetylen znalazł zastosowanie w układach zamkniętych, takich jak baterie i akumulatory. Przeszkodą w szerszym zastosowaniu tego polimeru jest fakt, że domieszkowany poliacetylen jest niestabilny w warunkach atmosferycznych. Obecnie znanych już jest wiele innych polimerów przewodzących, znacznie trwalszych i wykazujących dość wysokie przewodnictwo, rzędu kilkuset lub kilku tysięcy S/m. Jest to wprawdzie wartość mniejsza niż dla metali, ale dla wielu zastosowań wystarczająca.

### POLIANILINA PANI

Polianilina (PANI) występuje w kilku różniących się stopniem utlenienia formach, z których tylko sól emeraldyny przewodzi prąd elek-

tryczny. Każdą z tych form można przekształcić w inną dzięki stopniowemu utlenieniu lub redukcji wyjściowej cząsteczki. Zmianom tym towarzyszy zarówno zmiana przewodnictwa elektrycznego oraz barwy. Przewodząca postać polianiliny to ciemnozielony proszek. Czysta polianilina osiąga przewodnictwo nawet do  $10^4$  S/cm [7]. Polianilina stanowi doskonały materiał antystatyczny. Jest stosowana jako składnik lakierów i mieszanin absorbujących promieniowanie mikrofalowe w zakresie radarowym. Stosowana jest również w akumulatorach litowo-polimerowych. Dzięki właściwościom elektroluminescencyjnym stosowana jest w wyświetlaczach polimerowych (OLED – Organic Light-Emitting Diode). Polianilina jest także wykorzystywana jako katalizator w procesach katalizy heterogenicznej. Wśród producentów PANI wymienić można Panipol, Eeonyx, Fibron Technologies, Crosslink i Enthone.

### POLIPIROL

Polipirol jest jednym z ważniejszych polimerów przewodzących ze względu na znaczną trwałość, odporność na warunki atmosferyczne i biokompatybilność. Polimer ten może być wytwarzany zarówno w procesie elektropolimeryzacji, a w celu wygenerowania ładunku stosuje się proces domieszkowania wykorzystując do tego celu m.in. aniony tetrafluoroboranowe, chloranowe(VII) czy anion tosyłanowy. Dzięki usieciowaniu zachodzącemu podczas elektrochemicznego procesu otrzymywania polipirolu, nabywa on niezbędnej sztywności, a przez dobór odpowiedniego przeciwjonu możliwa jest kontrola właściwości fizycznych i chemicznych polimeru. Znanych jest również wiele metod otrzymywania polipirolu na drodze syntezy chemicznej z wykorzystaniem różnych katalizatorów (np.: FeCl<sub>3</sub>). Polipirol może być wykorzystywany do powierzchniowej modyfikacji różnych materiałów, a w zależności od grubości warstwy polimerowej jest ona przezroczysta i antyelektrostatyczna. Polimer ten stosowany jest także do budowy baterii, a ze względu na trwałość w warunkach

kach atmosferycznych i w środowisku wodnym, polipirol i kopolimery polipirolu są stosowane do otrzymywania kompozytów przewodzących (praktyczne zastosowanie znalazły głównie materiały przewodzące powierzchniowo, otrzymywane w wyniku chemicznej polimeryzacji pirolu *in situ*). Natomiast biokompatybilność polipirolu umożliwia jego zastosowanie w różnego typu biosensorach. Polipirol może także występować w naturalnym środowisku – z poliacyetylenem i polianiliną tworzą kopolimery występujące w niektórych rodzajach melaniny.

### POLITIOFEN

Politiofen, a zwłaszcza jego pochodne z podstawionymi grupami alifatycznymi charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i trwałością chemiczną. Polimer może powstawać w wyniku procesu elektropolimeryzacji tiofenu, stosując elektrody wykonane z różnych materiałów, np. z tytanu. Politiofen wytwarzany jest także w wyniku syntezy chemicznej. Czysty politiofen wykazuje przewodnictwo poniżej wartości  $10^{-9}$  S/cm, a po domieszkowaniu osiąga wartość  $10^2$  S/cm. W przypadku politiofenu istnieje możliwość modyfikowania jego właściwości elektrochemicznych poprzez manipulowanie strukturą monomeru. Największe znaczenie mają modyfikowane pochodne z bocznymi łańcuchami alifatycznymi – osiągają one przewodnictwo nawet do  $10^3$  S/cm. Jeżeli łańcuch boczny zawiera więcej niż trzy atomy węgla to takie polimery lepiej rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Politiofen oprócz dobrego elektroprzewodnictwa wykazują również silną elektroluminescencję.

### POLI(3,4-ETYLENODIOKSYTIOFEN) PEDOT

Poli(3,4-etylenodiodoksytiofen) jest jednym z najtrwalszych polimerów przewodzących. Należy do grupy polimerów elektrochromowych, czyli polimerów przewodzących zmieniających swą barwę wskutek przepływu prądu elektrycznego. PEDOT znakomicie przewodzi elektryczność

przy niskim napięciu, lecz przy wysokim traci przewodność i zachowuje się jak półprzewodnik o wąskim paśmie wzbronionym. PEDOT rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. PEDOT jako materiał polimerowy jest stosowany w odwracalnych ogniwach galwanicznych (baterie litowo-polimerowe), w kolorowych organicznych wyświetlaczach OLED (stosowanych np. w telefonach komórkowych i przenośnych odtwarzaczach multimedialnych), stosowany jest także jako składnik powłok antystatycznych. Nazwa handlowa to Clevios<sup>TM</sup> (Heraeus).

### POLIFENYLEN

Poli(p-fenylen) jest pierwszym polimerem przewodzącym zawierającym aromatyczny pierścień benzenowy w łańcuchu polimerowym. Jest to polimer liniowy, sztywny i trudnorozpuszczalny, a wartość przewodnictwa elektrycznego polimeru mieści się w granicach  $10^{-15}$ – $5 \cdot 10^2$  S/cm.

Wzrost przewodnictwa osiąga się poprzez domieszkowanie m.in. AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, sodem lub litem, natomiast w przeciwieństwie do poliacytylenu domieszkowanie jodem i bromem nie przynosi efektu wzrostu przewodnictwa. Jednak większe zainteresowanie budzi pochodna poli(p-fenylen) – poli(p-fenylenowinylen). Wynika to nie tylko z faktu, że przewodnictwo tego polimeru osiąga wartość powyżej  $10^2$  S/cm, ale przede wszystkim dlatego, że wykazuje on silne właściwości elektroluminescencyjne i nieliniowe właściwości optyczne. Polimer wykorzystywany jest w budowie wyświetlaczy OLED. Po przyłożeniu napięcia emituje światło zielone lub żółtozielone, a właściwość tę zaobserwowano po raz pierwszy w 1989 roku w Laboratorium Cavendisha Uniwersytetu Cambridge. Bardzo dobrej jakości polimery przewodzące uzyskuje się poprzez modyfikację monomeru (p-fenylenowinylen), w wyniku czego powstają polimery o bardziej złożonych strukturach. Polimer ten produkowany jest przez firmę Solvay pod nazwą PrimoSpire® SRP.

Polimery przewodzące występujące w stanie niezdomieszkowanym i zdomieszkowanym różnią się znacznie nie tylko przewodnictwem elek-



trycznym, ale też i innymi właściwościami, m.in. barwą, właściwościami mechanicznymi i strukturą. Na przykład polipirol w stanie utlenionym jest ciemniejszy, bardziej porowaty i hydrofilowy oraz bardziej odporny chemicznie niż polipirol niezdomieszkowany. Zależność różnych cech polimerów przewodzących od stopnia zdomieszkowania znacznie poszerza możliwości zastosowań tych materiałów. Bardzo obiecująca jest perspektywa budowy plastycznych baterii i kondensatorów, gdzie można wykorzystać procesy utleniania i redukcji polimerów (domieszkowanie oraz proces w stosunku do niego odwrotny). Firmy Varta oraz Bridgestone/Seiko na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych wprowadziły na rynek baterie z anodą litową i katodą z polimeru przewodzącego (polipirolu lub polianiliny).

### ZASTOSOWANIE POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH

Polimery przewodzące w zależności od swoich właściwości są wykorzystywane na wiele sposobów. Dzięki zależności barwy polimeru od stopnia jego zdomieszkowania pomyślano też o wykorzystaniu tych materiałów do konstrukcji wskaźników elektrochromowych (gdzie barwa zależy od przyłożonego potencjału), wyświetlaczy oraz do powlekania szyb, które po przyłożeniu odpowiedniego potencjału można w sposób odwracalny zaciemniać. Pełnią rolę przewodników i półprzewodników w różnego typu urządzeniach mikroelektronicznych.

### BATERIE I AKUMULATORY

Polimery elektroprzewodzące znalazły zastosowanie w budowie baterii m.in. do zwiększenia elektrochemicznej stabilności elektrody cynkowej w medium alkalicznym poprzez pokrycie jej warstwą polimeru (polipirolu). Polianilina często używana jest jako materiał katodowy w różnych rodzajach akumulatorów. Kitani i współpracownicy opisali użycie polianiliny jako katody (anoda – cynkowa), z wykorzystaniem roztworów  $ZnCl_2$

lub  $ZnSO_4$  jako elektrolitu [8]. W innym przypadku Li i współpracownicy opisali zastosowanie kompozytu polianiliny i nafionu do budowy akumulatorów [9]. Modyfikowany chemicznie polipirol posłużył do konstrukcji nowoczesnych, ekologicznych baterii hybrydowych, łączących w sobie właściwości akumulatora i kondensatora.

### POLIMEROWE INHIBITORY KOROZJI METALI

Polimery elektroprzewodzące wykazują również właściwości antykorozyjne. Na szczególną uwagę zasługuje polianilina. Polimer ten może być odwracalnie utleniany bądź redukowany w dużym zakresie wartości potencjałów utleniania, ulega domieszkowaniu w kwaśnym medium bez usuwania elektronów z łańcucha (domieszkowanie nieutleniające), a także może być odwracalnie utleniana tlenem. Właśnie te właściwości sprawiły, że zainteresowano się tym polimerem i jego skutecznością w ochronie przed korozją. Wykazano, że warstwa PANI nałożona na stalową płytkę, zwiększa odporność metalu na korozję w środowisku kwaśnym. Podobne zjawisko miało miejsce w przypadku stali węglowej. Pochodna polipirolu – poli(3-oktylopirol) również zwiększa odporność materiału na korozję, podobnie pochodna politiofenu – poli(3-metylotiofen).

### SENSORY I BIOSENSORY

Biosensory są urządzeniami, które mają na celu produkowanie elektronicznego sygnału, który odpowiadałby stężeniu wykrywanego składnika biologicznego. Składają się one z receptorów biologicznych, którymi są zazwyczaj enzymy i z elementów przetwarzających (przetworników). Przetwornikiem może być warstwa polimeru elektroprzewodzącego, a jego rolą jest przekształcanie biochemicznego sygnału na elektroniczny. Pochodna politiofenu jest stosowana jako detektor do wykrywania kwasów nukleinowych DNA. Polimery elektroprzewodzące znalazły także zastosowanie w konstru-

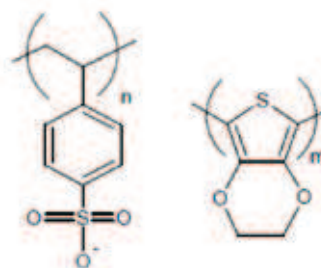
owaniu sensorów chemicznych. Przykładem jest sensor wykrywający amoniak, gdzie wykorzystuje się zmianę w odporności polianiliny narażonej na działanie amoniaku [10]. Polipirol znalazł zastosowanie m.in. jako element sensorów do wykrywania ozonu i etanolu. Sensor zbudowany na bazie polipirolu i poli(winylosulfonianu sodu) może wykrywać bardzo niskie stężenia ozonu, nawet poniżej 0,01 ppm. Politiofen i jego pochodne (a w szczególności poli(3-oktylotiofen)) wykorzystywane są w sensorach do wykrywania dwutlenku azotu. Sensory te wykazują się znaczną wrażliwością i możliwością wykrywania tego gazu nawet w niskich stężeniach.

### KOMPOZYTY EKRANUJĄCE

Obecnie kompozyty ekranujące stosowane są m.in. w telekomunikacji, medycynie, w systemach sterowania, elektronice samochodowej, elektronice domowego użytku tworząc bariery zapobiegające uszkodzeniu delikatnych urządzeń, bądź zakłóceniu ich pracy. Dobra przewodność wpływa również na to, że polimery silnie pochłaniają promieniowanie radarowe i podczerwone. Dzięki tym właściwościom są używane np. w samolotach niewidzialnych przez radary czy w tkaninach maskujących żołnierzy przed noktowizorami.

### POLIMEROWE POWŁOKI ELEKTROPRZEWODZĄCE

Polimerowe powłoki elektroprzewodzące składające się m.in. z PEDOT odznaczają się dobrymi właściwościami antystatycznymi i przezroczystością, odpornością na czynniki atmosferyczne, a ponadto nie są toksyczne. Przykładem może być wyprodukowany przez H. C. Starke (Bayer Group) kompozyt o nazwie BaytronP (poli(3,4-etylenodioksytiofen) + poli(siarczan styrenu), Rys. 2). Ze względu na bardzo dobre właściwości antystatyczne firma AGFA wykorzystuje go w ogromnych ilościach do pokrywania filmów światłoczułych w celu ochrony przed naświetleniem.



Rys. 2. Kompozyt BaytronP

Fig. 2. BaytronP composite

Innym polimerem stanowiącym doskonały materiał antystatyczny jest polianilina. Powłoki antystatyczne, które oprócz elektroprzewodzącej polianiliny zawierają także dodatki wykazują się znaczną przezroczystością i nie reagują z pokrywającym materiałem. Dodatkowo ich antystatyczne właściwości są niezależne od temperatury otoczenia i wilgotności. Polipirol wykorzystywany jest również do tworzenia powłok na tekstyliach (poliestrowe włókna impregnowane polipirole). Dobrze dopasowują się do kształtów ludzkiego ciała i funkcjonują jako sensory biomechaniczne, które mogą być użyte do monitorowania ruchów człowieka. Międzynarodowy projekt ProeTEX lansuje wykorzystanie e-tkanin i innych nowoczesnych rozwiązań opartych o przewodzące polimery w kombinezonach ochronnych.

### DIODY ELEKTROLUMINESCENCYJNE

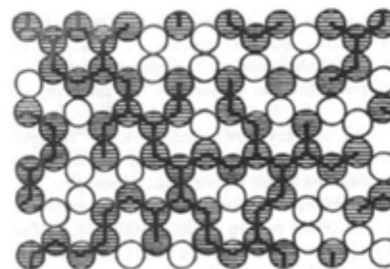
Dioda elektroluminescencyjna, dioda świecąca, LED (ang. LightEmittingDiode) to dioda zaliczana do półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych, emitujących promieniowanie w zakresie światła widzialnego, jak i podczerwieni. Specjalnym typem diody LED jest dioda OLED, w której warstwę emisyjną stanowią związki organiczne. Pierwszym seryjnie produkowanym urządzeniem wyposażonym w wyświetlacz OLED był palmtop CLIE PEG-VZ90 firmy Sony. Diody OLED znalazły też zastosowanie jako ekrany w telefonach komórkowych i przenośnych odtwarzaczach MP3, w radiach samochodowych, kamerach cyfrowych. Oprócz tego OLED mogą być wykorzystane w inny

sposób. Polimery elektroprzewodzące znalazły zastosowanie jako warstwy generujące nośnik ładunku. PPEDOT domieszkowany poli(siarczanem styrenu) jest często wykorzystywany jako właśnie ten element diody. Pochodne karbazolu zastosowanie zarówno jako warstwy generujące nośnik ładunku, jak i organiczna warstwa elektroluminescencyjna w diodach OLED.

## POLIMERY Z PRZEWODZĄCYMI NAPEŁNIACZAMI

Jednym ze sposobów zwiększania przewodnictwa tworzyw jest wprowadzanie do matrycy polimerowej napelniaczy przewodzących prąd elektryczny. Jako domieszki przewodzące prąd elektryczny stosuje się różne gatunki sadz przewodzących, włókna węglowe, nanorurki węglowe, grafit, grafen czy proszki metali. Wprowadzenie do polimeru wymienionych dodatków prowadzi z jednej strony po pożądanych zmian właściwości elektrycznych otrzymanego kompozytu, ale powoduje również pogorszenie się jego właściwości mechanicznych. Zależność rezystywności różnych kompozytów od zawartości przewodzącego dodatku wykazuje pewne wspólne cechy. Dla niewielkich zawartości domieszki przewodzącej, rezystywność kompozytu niewiele różni się od rezystywności polimeru wyjściowego. Dopiero po osiągnięciu tzw. krytycznej zawartości domieszki obserwuje się istotny spadek rezystywności kompozytu. Przewodnictwo w kompozytach z dostatecznie dużą zawartością dodatku przewodzącego związane jest z występowaniem przewodzących ścieżek tworzonych przez stukające się cząstki.

Mechanizm przewodnictwa prądu elektrycznego w elektroprzewodzących kompozytach tłumaczy teoria perkolacji. Według ogólnej definicji perkolacja to „formowanie się ciągłych ścieżek jednego czynnika w środowisku innego” (Rys.3). Stężenie, powyżej którego zachodzi zjawisko ciągłości jednego medium w drugim, określa się mianem *progu perkolacji*. Owa ciągłość właśnie najczęściej umożliwia przepływ cieczy, prądu elektrycznego, ciepła itp.



Rys. 3. Ścieżka perkolacji dla węzłów w sieci dwuwymiarowej [11]

Fig. 3. The percolation path for the bidirectional network nodes [11]

Możliwość utworzenia przepływu w obszarze, w którym występują elementy zdolne do łączenia się z analogicznymi elementami znajdującymi się w otoczeniu określa się mianem prawdopodobieństwa perkolacji. W elektroprzewodzących kompozytach polimerowych napęlnianych sadzą zjawisko perkolacji ma zasadnicze znaczenie, ponieważ pierwsze ścieżki przewodzące tworzą się wówczas, gdy stężenie sadzy jest równe progowi perkolacji [11–13].

## SADZA PRZEWODZĄCA (ANG. CARBONBLACK)

Sadza jest odmianą alotropową węgla (drobnokrystaliczna odmiana grafitu). Ma postać czarnego proszku o gęstości 1,6–2,0 g/cm<sup>3</sup>. Wykazuje odporność na działanie wielu czynników chemicznych (np. kwasów). Sadza produkowana jest w specjalistycznych reaktorach zakładów sadzowych najczęściej w technologii piecowej i termicznej. Ogrzewana w temperaturze 3000 °C pod zmniejszonym ciśnieniem, w atmosferze gazu obojętnego przechodzi w sadzę grafitową o powierzchni właściwej rzędu kilkudziesięciu m<sup>2</sup>/g. Podstawowymi surowcami, z których w reakcji niecałkowitego spalania powstaje sadza, są: gaz ziemny, naftalen, oleje, smoły. Składa się z drobno zdyspergowanych cząstek węgla o średnicy w przedziale 10–210 nm. Zawiera głównie węgiel (min. 90%), do 5% tlenu, do 1,1% siarki. Podstawowe cząsteczki sadzy (agregaty) składające się ze sferycznych elementów tworzą strukturę podobną do gra-

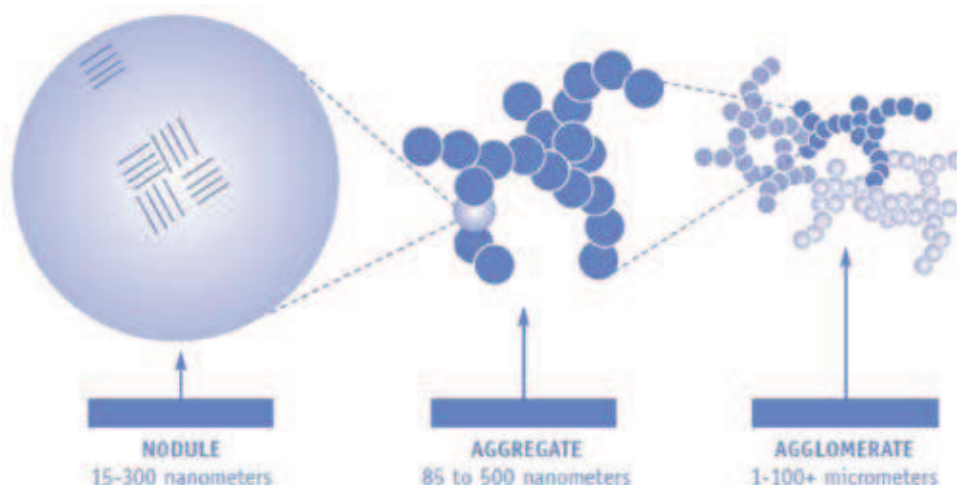
fitu (Rys. 4). Do podstawowych parametrów określających właściwości sadzy należą: rozmiar cząsteczki wyrażana w nm, liczba jodowa określająca aktywność sadzy wyrażana w g/kg, liczba DBP określająca strukturalność sadzy wyrażana w  $10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Sadza wykazuje skłonność do agregacji i aglomeracji.

Cząstki pierwotne napełniacza w formie niezaglomerowanej występują w warunkach rzeczywistych niezmiernie rzadko. Na skutek związania siłami wzajemnego oddziaływania natury fizykochemicznej kilku do kilkunastu cząstek pierwotnych napełniacza, powstaje agregat. Jest to forma bardzo często występująca w warunkach rzeczywistych. Skupisko liczące od kilku do kilkunastu agregatów, powięza-

Niektóre typy sadzy technicznych znajdują zastosowanie jako pigment do barwienia taśm, włókien, nici, skóry, papieru, tektury, przy produkcji farb, emalii, klejów, smarów, tkanin, wyrobów wytłaczanych. Stosuje się je również w celu:

- zwiększenia twardości materiału
- polepszenia odporności chemicznej materiału
- polepszenia stabilności w świetle
- zwiększenia przewodnictwa elektrycznego i cieplnego.

W ostatnich latach z powodzeniem stosuje się sadze techniczne oraz przewodzące do napełniania kompozytów polimerowych. Najwięksi producenci sadzy to Cabot, AkzoNobel (Ketjenblack), Degussa (Printex).



Rys. 4 Aglomeraty i agregaty sadzy (mat. International Carbon Black Association)

Fig. 4 Agglomerates and aggregates of carbon black (mat. International Carbon Black Association)

nych siłami wzajemnego oddziaływania natury fizycznej lub chemicznej tworzy aglomerat. Aglomeracja jest zatem procesem łączenia się agregatów w aglomeraty. Dezaglomeracja natomiast to proces odwrotny polegający na redukcji rozmiaru aglomeratów, zachodzący podczas homogenizacji składników mieszanki pod wpływem działania naprężeń ścinających. Jej stopień zależy przede wszystkim od zużytej w procesie mieszania energii, wielkości naprężeń przetwórczych, kompatybilności składników mieszaniny (napełniacza i ośrodka polimerowego) i energii kohezji aglomeratów.

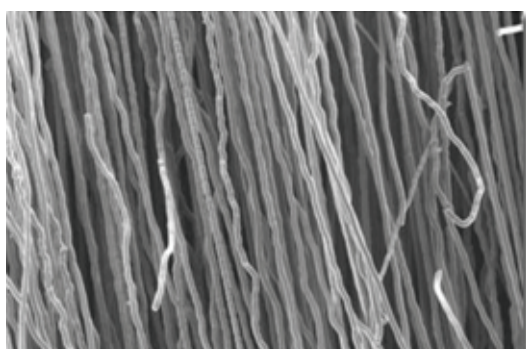
## WŁÓKNA WĘGLOWE

Włókna węglowe (Rys. 5) są wytwarzane poprzez utlenianie i pirolizę termiczną włókien poliakrylonitrylowych. Nanowłókna węglowe (CNFS) produkowane są metodą elektroprzędzenia. Włókna węglowe cechuje mała gęstość, wysoka wytrzymałość na rozciąganie i wysoki moduł Younga, wysoka wytrzymałość zmęczeniową oraz wytrzymałość na pęczanie, dobrze tłumią drgania i są bardzo odporne na ścieranie. Cechują się dużą stabilnością wymiarową, małą przewodnością cieplną w niskich temperatu-



rac, są odporne na nagłe zmiany temperatury, na działanie wielu ośrodków chemicznych oraz charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną. „Włókna węglowe charakteryzują się dobrą odpornością cieplną i chemiczną, a temperatura pracy jest jednym z najważniejszych kryteriów wyboru danego rodzaju włókien do wzmacniania materiału kompozytowego. Na przykład właściwości włókien węglowych nie zmieniają się w atmosferze nieutleniającej do temperatury 2000 °C, w odróżnieniu np. od włókien szklanych. Głównymi zaletami włókien węglowych stosowanych do wzmacniania osnow polimerowych są mała gęstość, dobra przewodność cieplna i elektryczna, a w przypadku zastosowania na materiały cierne mały współczynnik tarcia. Ponadto włókna te posiadają zdolność tłumienia drgań oraz niską absorpcję promieniowania rentgenowskiego. Do wad włókien węglowych zaliczyć należy brak możliwości ich powtórnego stosowania ze względu na ich kruchość oraz relatywnie wysoką cenę.

Włókna węglowe wykazują bardzo słabą zdolność do wiązania się z osnową polimerową, ponieważ są źle zwilżalne przez żywice. W celu polepszenia tej cechy, przed zalaniem żywicą powierzchnię włókna poddaje się utlenianiu. Jeśli po utlenieniu powierzchni włókno ma być przechowywane przez pewien czas, należy pokryć je odpowiednią preparacją zabezpieczającą jego powierzchnię przed pochłanianiem wilgoci, a także zmniejszającą podatność włókna na pękanie w czasie wytwarzania kompozytu lub w czasie pracy.



Rys. 5. Włókno węglowe Pyrograf I (<http://apsci.com/>)

Fig. 5. Carbon fiber Pyrograf I (<http://apsci.com/>)

Kompozyty zbrojone włóknem węglowym znajdują szerokie zastosowanie w budowie samolotów i śmigłowców, na odpowiedzialne części, np. elementy kadłuba, pokrycia skrzydła, lotki, klapy, stery, łopaty wirnika, osłony przyrządów, elementy tapicerki i in. Producentami włókien i nanowłókien węglowych są Applied Sciences, Inc. (ASI) oraz Nanostructured&Amorphous Materials Inc. (USA).

*Nanowłókna węglowe*, czyli ultracienkie włókna o średnicy  $\leq 100$  nm charakteryzują się wyjątkowo dużym polem powierzchni właściwej. Cecha ta sprawia, że produkty z nich wykonane posiadają wyjątkowe właściwości mechaniczne, elektryczne i chemiczne. Posiadają następujące właściwości: średnicę 80÷200 nm, długość 0,5÷20  $\mu$ m, gęstość 1,9 g/dm<sup>3</sup>, rezystywność elektronową 0,75÷0,1  $\Omega$  x cm (20÷180 MPa). Natomiast grafitowane nanowłókna węglowe cechują następujące parametry: średnica 80÷200 nm, długość 10÷40  $\mu$ m, gęstość 1,9 g/dm<sup>3</sup>, rezystywność elektronowa 0,75÷0,1  $\Omega$  x cm (20÷180 MPa). Nanowłókna węglowe mogą być stosowane, między innymi w:

- nanokompozytach włókno/polimer dla podwyższenia wyrobowi finalnemu przewodnictwa elektrycznego i wytrzymałości,
- zabezpieczeniach przed promieniowaniem elektromagnetycznym.

Nanowłókna węglowe wykorzystywane są do modyfikacji termoplastów: PP, PE, PS, ABS, PA 6, PA 6/6, PC, PC/ABS, PBT, PC/PBT, PPS, PEI oraz mieszanek gumowych na bazie kauczuków naturalnych i syntetycznych. Poprawiają właściwości mechaniczne tworzyw (np. udurość) oraz przewodnictwo elektryczne i cieplne. Najczęściej spotykane zastosowania to: motoryzacja (układy paliwowe, obudowy lusterek, zderzaki, opony), lotnictwo (układy paliwowe), przemysł (napędy dyskowe, elementy stosowane w czystych pomieszczeniach, ogniwa paliwowe).

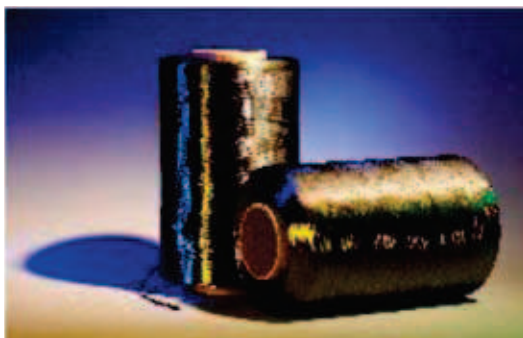
## PRZĘDZE Z WŁÓKIEN WĘGLOWYCH

Ich główni producenci to: Toray Industries (Japonia), Toho Tenax (Japonia), Mitsubishi (Japonia), Hexcel (USA), Cytec Industries (USA),

SchunkGruppe (Niemcy). Do włókien, w których komponentem przewodzącym są związki węgla, należą takie włókna jak: Enkostat (Niemcy), Toray SA-7 (Japonia), Antron (USA), Belltron® (Japonia).

### ROWING WĘGLOWY (ROVING)

Włókna węglowe firmy TohoTenax (nazywane też rovingiem lub rowingiem) są materiałami o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, wysokim module rozciągania i wielu innych doskonałych właściwościach. Rowing węglowy (Rys. 6) jest uważany za jeden z niezbędnych elementów w konstrukcjach lotniczych, sportowych i w branży rekreacyjnej. Stale poszukiwane są również nowe zastosowania w inżynierii lądowej, budownictwie i innych gałęziach przemysłu. Potencjalne zastosowania włókien węglowych są praktycznie nieograniczone. Rowing/roving węglowy wytwarza się ze specjalnego włókna akrylowego (zwanego prekursorem), najpierw poddając je procesowi utleniania, a następnie karbonizacji. Oporność elektryczna wynosi  $1,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .



Rys. 6. Rowing/roving węglowy

Fig. 7. Carbon roving

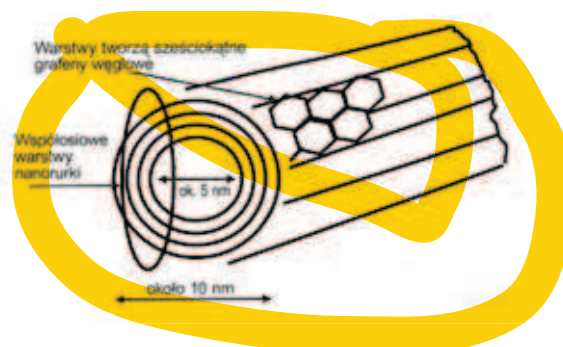
### NANORURKI WĘGLOWE

Płaskie, krystaliczne struktury atomów węgla tworzących regularne sześciokąty tworzą warstwy grafenowe. Warstwy grafenowe zawierające dodatkowo 12 pięciokątów foremnych z atomami węgla w wierzchołkach występują w postaci cylindrycznej jako nanorurki węglowe.

Wnętrze nanorurki jest puste. Obiekt o strukturze monowarstwowej ma średnicę ok. 1 nanometra a o strukturze wielowarstwowej osiąga do 50 nanometrów, przy długości rzędu dziesięciu mikrometrów. Daje to bardzo wysoki współczynnik kształtu decydujący o wysokim stopniu wzmocnienia polimeru.

Nanorurki dzielą się na:

- Nanorurki jednowarstwowe (SWNT) – zbudowane z jednej warstwy atomów, zwiniętej w rurkę o średnicy rzędu nanometra. W przeciwieństwie do nanorurek wielowarstwowych wykazują bardzo przydatne własności elektryczne, dzięki czemu są rozważane jako główny kandydat do stworzenia przyszłych układów elektronicznych.
- Nanorurki wielowarstwowe (MWNT) – zbudowane z wielu warstw atomów, ułożonych w odstępach podobnie jak w graficie. Ich własności zależą od liczby warstw.

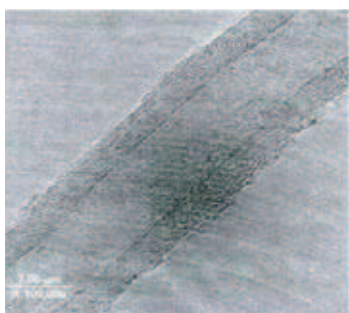


- Nanorurki dwuwarstwowe (DWNT) są szczególnie interesujące ponieważ zachowują przydatne własności jednowarstwowych, a jednocześnie są od nich znacznie odporniejsze chemicznie.

Nanorurki są jednymi z najwytrzymalszych i najsztwniejszych znanych materiałów. Nanorurki mogą być dobrymi przewodnikami lub półprzewodnikami. W teorii nanorurki mogą przewodzić prąd o 1000-krotnie większym natężeniu niż przewody metalowe o analogicznej masie. Dzięki zastosowaniu nanorurek udało się stworzenie tranzystora, który do zmiany stanu (włączony/wyłączony) potrzebuje zaledwie jednego elektronu.

Nanorurki węglowe odkryto przy okazji syntezy fulerenów. Fulereny to kuliste cząsteczki zbudowane z połączonych regularnych pięcio-

kątów i sześciokątów utworzonych z atomów węgla, zawierające 60 i więcej atomów. Fulereny – trzecią po graficie i diamencie alotropową odmianę węgla. Nanorurki węglowe wielowarstwowe Fibril® po raz pierwszy otrzymali w 1983 roku naukowcy z amerykańskiej firmy HyperionCatalysis. Nanorurki Fibril® wytwarzane są z niskocząsteczkowych węglowodorów, o bardzo wysokim stopniu czystości, w katalizowanej reakcji w fazie gazowej, według chronionej patentem technologii. Komercyjne zastosowania nanorurek wielowarstwowych (Rys. 7) jako dodatków modyfikujących właściwości przewodzące poliwęglanów i poliamidów zapoczątkowano dopiero we wczesnych latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Istnieje wiele metod syntezy nanorurek węglowych oraz ich modyfikacji poprzez wprowadzanie innych atomów do wnętrza. Wspólną cechą jest bardzo mała wydajność procesów i wysokie koszty otrzymania produktów.



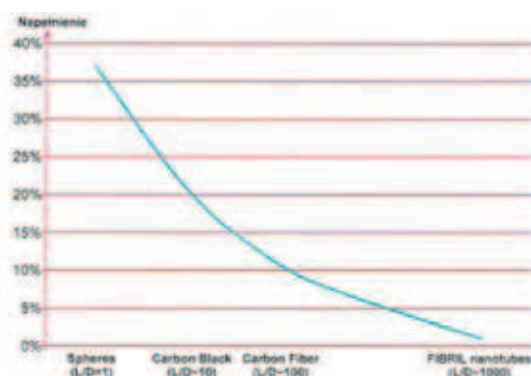
Rys. 7. Fotografia SEM nanorurek węglowych wielowarstwowych (mat. Aldrich)

Fig. 7. The SEM photograph of the multi-layer carbon nanotubes (mat. Aldrich)

Średnica nanorurki jest tysiące razy mniejsza od średnicy włókien węglowych, stąd dla uzyskania podobnych właściwości wystarcza znacznie mniejszy stopień wypełnienia matrycy polimeru.

Bardziej jednolite przewodnictwo powierzchniowe likwiduje możliwość występowania punktowych przegrzań, charakterystycznych przy obecności włókien węglowych, co znakomicie ułatwia wykonywanie produktów o bardzo cienkich ściankach. Istnieją metody modyfikacji

chemicznej modyfikacji powierzchni nanorurek poprawiające adhezję do polimerowej matrycy. Nanorurki węglowe zdyspergowane w matrycy polimerowej tworzą nanokompozyt polimerowy – materiał o jakościowo nowych właściwościach. Nanorurki są znacznie mniejsze w porównaniu do innych dodatków wprowadzanych do polimerów i nie są wrażliwe na oddziaływanie naprężeń ścinających. Powstały nanokompozyt przyjmuje formę izotropową i wyróżnia się wyjątkowo wysokimi charakterystykami fizyko-mechanicznymi, takimi jak: wytrzymałość, odporność na odkształcenia dynamiczne, ciągliwość, przewodnictwo elektryczności i podwyższona odporność termiczna. Dodatki o większych rozmiarach są często orientowane w masie produktu pod wpływem wysokich sił ścinania występujących w procesie formowania metodą wtrysku. Powoduje to nierówną dystrybucję cząstek dodatków, zwłaszcza w takich miejscach jak naroża, czy krawędzie otworów. W wypadku dodatków przewodzących powoduje to tworzenie miejsc o zróżnicowanej przewodności. Produkty otrzymywane z nanokompozytów polimerowych zawierających nanorurki węglowe cechuje: doskonała jakość powierzchni, brak zniekształceń, jednakowy skurcz w każdym kierunku. Niskie napełnienie nie wpływa na zmianę lepkości polimeru w warunkach przetwórstwa.



Rys. 8. Porównanie stopnia napełnienia matrycy polimerowej sadzą, włóknami węglowymi i nanorurkami Fibril dla uzyskania polimeru przewodzącego (mat. HyperionCatalysis)

Fig. 8. Comparison of the degree of filling of the polymer matrix by carbon black, carbon fibers and nanotubes Fibril to obtain a conductive polymer (mat. HyperionCatalysis)



Bardzo istotny jest fakt, że w porównaniu do sadzy przewodzącej lub włókien węglowych taką samą wartość rezystancji powierzchniowej lub skrośnej produktu uzyskuje się przy mniejszym o ponad połowę napełnieniu. Uzyskuje się równocześnie wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu i znacznie wyższą udarność. Mieszanki polimerowe zawierające 4÷7% nanorurek węglowych cechuje oporność powierzchniowa rzędu  $10^4$ ÷ $10^9$   $\Omega$ . Tworzywa takie nie kumulują ładunków elektrostatycznych jak inne tworzywa dielektryczne o oporności powierzchniowej wynoszącej  $10^{14}$  ÷  $10^{16}$   $\Omega$ . Niewielkie napełnienie nie zwiększa ciężaru produktu i daje efekty nieporównywalnie większe w stosunku do napełnienia sadzą przewodzącą czy włóknami węglowymi (Rys. 8).

Nanokompozyty polimerowe z nanorurkami węglowymi to idealne tworzywo jeśli wymagana jest wysoka czystość (np. w napędach dyskowych), elementy antystatyczne w motoryzacji (zbiorniki paliwowe i elementy układu paliwowego w postaci obudowy filtrów czy modułów pomp), barierowość ograniczająca emisję z układów paliwowych. Zastosowanie przewodzących tworzyw umożliwia elektrostatyczne lakierowanie wielu elementów samochodowych jak: zderzaki, błotniki, kołpaki, obudowy lusterek, uchwyty drzwiowe, czy inne elementy wnętrza, bez konieczności stosowania przewodzących, podkładowych warstw „primerów”. Specjaliści firmy Hyperion prowadzili szerokie prace związane z modyfikacją elastomerów wykorzystując nanorurki węglowe Fibril. Fluoroelastomery (FKM) uzyskują przewodnictwo elektryczne przy napełnieniu rzędu 2%, oraz uzyskują jeszcze lepszą i tak znakomitą odporność chemiczną. Pozwala to na produkcję chemoodpornych, przewodzących i elastycznych uszczelnień (np. oringów), nawet o stosunkowo niskich twardościach w skali Shore'a A. Nowoczesne szybkozłączka w układach paliwowych zawierają uszczelnienia wykonane z modyfikowanego w ten sposób kauczuku Viton®. Uszczelnienia gumowe zawierające napełnienie nanorurkami węglowymi oferuje amerykańska firma RecentlyPrecix Inc.

– wiodący dostawca systemów uszczelnień dla motoryzacji, lotnictwa i przemysłu. Hyperion oferuje także przedmieszki gumowe zawierające Fibril na bazie kauczuków EPDM.

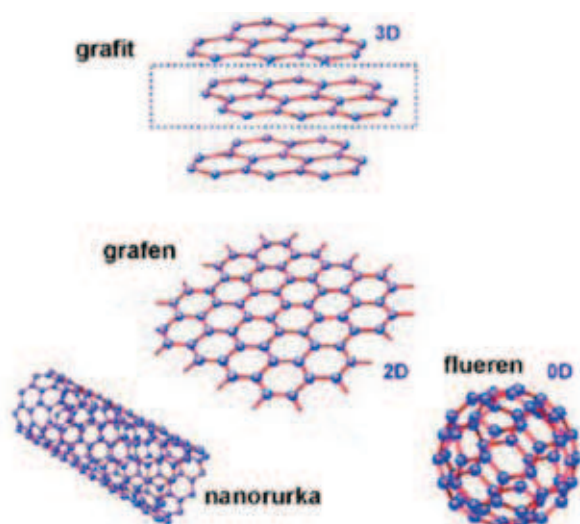
Nanorurki są jednymi z najwytrzymalszych i najszywniejszych znanych materiałów. Wykazują niezwykłą wytrzymałość na rozrywanie i unikatowe właściwości elektryczne (mogą być one przewodnikami lub półprzewodnikami w zależności od ułożenia linii wiązań wzdłuż albo w poprzek nanorurki; teoretycznie mogą przewodzić prąd o 1000-krotnie większym natężeniu niż przewody metalowe o analogicznej masie). Są również znakomitymi przewodnikami ciepła. Cechują się dużą stabilnością chemiczną i bardzo dużą zdolnością do elastycznych i odwracalnych odkształceń pod wpływem sił ściskających lub zginających, co wynika z elastyczności i „pustej” struktury, przy czym właściwości nanorurek zależą też od ich skrętności. Nanorurki nie są natomiast wytrzymałe na zgniatanie.

## GRAFEN

Grafen jest alotropową formą węgla, która może występować w postaci pojedynczej warstwy. Posiada dwuwymiarową strukturę o grubości jednego atomu węgla. Grafen charakteryzuje się niespotykanymi parametrami fizycznymi, jest również znakomitym przewodnikiem prądu: ruchliwość elektronów  $20000$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , rezystywność rzędu  $10^{-6}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ , prędkość elektronów w grafenie wynosi  $10^6$   $\text{m/s}$ , co pozwala na zaobserwowanie efektów relatywistycznych. Grafen może być łączony z innymi pierwiastkami, np. z żelazem, dzięki czemu można modyfikować jego właściwości, materiał taki może być superparamagnetykiem. Grafen zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla, które tworzą połączone pierścienie sześciocłonowe. Długość wiązań pomiędzy atomami węgla wynosi około  $0,0142$   $\text{nm}$ . Po raz pierwszy udało się go wyizolować w 2004 r. grupie brytyjsko-rosyjskich naukowców, którzy w 2010 r. za badania nad tym materiałem dostali Nagrodę Nobla.



Należy zwrócić uwagę, że obecnie definicja grafenu obejmuje nie tylko pojedynczą strukturę jednoatomową, a w wielu publikacjach naukowych przyjmuje się, że grafen może posiadać do 10 warstw atomów węgla. Powyżej tej wartości badany materiał uznaje się już za grafit.



Rys. 9. Alotropowe odmiany węgla i ich struktury [12]

Fig. 9. Allotropic varieties of carbon atoms and their structure [12]

Grafen ma szczególne właściwości – jest niezwykle twardy i wytrzymały. Jest ponad dwustukrotnie wytrzymalszy od stali (o tej samej grubości), a przy tym niezwykle elastyczny i można go rozciągać nawet o 20%. Materiał ten ma niewielką rezystywność, która wynosi  $10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$ . Wystarczy jednak prosta obróbka chemiczna, chociażby dołączenie atomów wodoru, a z idealnego przewodnika staje się idealnym izolatorem (tzw. grafan). Ciekawe jest również to, że można osiągnąć wszystkie stadia przewodzenia prądu. Prędkość poruszających się w grafenie elektronów wynosi 1/300 prędkości światła. Te unikalne właściwości pozwalają wykorzystać ten materiał w wielu dziedzinach, takich jak przemysł elektroniczny, energetyczny, czy medycyna.

Od 2007 r. intensywne badania nad otrzymaniem grafenu z zastosowaniem zmodyfikowanej technologii epitaksji z fazy gazowej prowadzono w Instytucie Technologii Materiałów Elektro-

nicznych w Warszawie. W roku 2009 naukowcy z Tsinghua University opracowali wydajną i tanią metodę pozwalającą otrzymać duże ilości płaszczyzn węglowych o grubości pojedynczych atomów. Metoda polegała na nadtrawieniu grafitu kwasem siarkowym oraz podgrzaniu układu do  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , w której następuje degradacja tego kwasu. Silnie rozluźniona strukturę grafenu poddawano działaniu ultradźwięków oraz wirowano. W ten sposób otrzymano grafen bardzo wysokiej jakości.

Obecnie opracowane są tysiące różnych metod otrzymywania grafenu w różnych wymiarach, geometrii i jakości [12, 13].

Podstawowy podział grafenu związany jest z technologią jego wytwarzania i potencjalnymi aplikacjami:

- grafen i grafen płatkowy stosowany w materiałach kompozytowych, farbách przewodzących,
- płaski grafen do urządzeń o mniejszej wydajności (mogący zawierać defekty strukturalne),
- płaski grafen dla urządzeń elektrycznych o wysokiej wydajności (wysokiej jakości grafen, pozbawiony wad strukturalnych).

Grafen oprócz szerokiego zastosowania w elektronice wskazuje swój potencjał aplikacyjny również w innych gałęziach przemysłowych. Tusze z domieszką grafenu mogą przewodzić prąd, lakiery z domieszką grafenu mogą być bardziej wytrzymałe i mogą pochłaniać promieniowanie radarowe. Materiały kompozytowe powstające na bazie grafenu w zależności od wymagań im stawianym mogą znaleźć szerokie zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu.

## METALE – PROSZKI I WŁÓKNA

Płaskie wyroby włókiennicze typu tkaniny, dzianiny lub włókniny o właściwościach elektroprzewodzących produkowane są z zastosowaniem włókien i przędz metalowych lub metalizowanych, surowców zawierających węgiel oraz wytwarzanych z polimerów przewodzących.

Włókna i przędze metalowe wytwarza się, przede wszystkim ze stali, srebra oraz z miedzi,

mosiądzu i niklu. Włókna metalowe to cienkie druciki o grubości od 0,005 do 0,3 mm o różnych przekrojach (okrągłe, owalne, trójkątne i inne) [14]. Mogą być proste, skręcone lub zwinięte spiralnie, o powierzchni polerowanej, gładkiej, matowej i o różnym stopniu szorstkości. Mogą być również powlekane innym metalem. Obecnie najpowszechniej dostępnymi w handlu są włókna i przędze stalowe. Do ich największych producentów włókien i przędzy stalowych zalicza się takie firmy jak:

BekaertFibre Technologies (Belgia), Ugitech (Francja), R-Stat (Francja), Nippon Seisen Co., Ltd (Japonia), Koolon Fiber Technology Co. (Chiny) czy Fibretech (Wielka Brytania).

Innym kierunkiem otrzymywania włókien elektroprzewodzących jest wprowadzenie węgla w ich strukturę (otoczka lub rdzeń). Przykładami tego typu rozwiązań są następujące produkty:

- Epitropic firmy EpitropicFibersLtd (Wielka Brytania) – to włókna poliestrowe z otoczką z cząstek węgla.
- Resistat® i Sanstat® firmy Shakespeare ConductiveFibers (USA) – to włókna poliamidowe z otoczką węgla nanoszonego metodą sufozji chemicznej opatentowanej przez firmę BASF (USA). Ich przewodność właściwa wynosi  $10^3 \div 10^8 \Omega/\text{cm}$ .
- Clacarbo – firmy Kuraray Co. Ltd (Japonia) – to włókna, których bazę stanowi filament poliamidowy lub poliestrowy o specjalnej strukturze zawierający elektroprzewodzący węgiel.
- Smartcel™ to nazwa handlowa włókien celulozowych z cząstkami węgla (również w wariantach z jonami srebra oraz węglikiem krzemu) produkowanych przez firmę Smart Fiber AG (Niemcy). Są one wytwarzane według specjalnie opracowanej technologii umożliwiającej w sposób homogeniczny przyłączenie cząstek węgla do włókna celulozowego. Dzięki temu uzyskują one nowe właściwości takie jak np. przewodność elektryczna.

Z proszków metali najczęściej stosowana jest miedź. Miedź znalazła bardzo dobre zastosowanie, przede wszystkim z powodu swojej wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej, dużej

odporności na korozję. Ponieważ miedź ma bardzo dużą przewodność elektryczną, jest ona najważniejszym materiałem na przewody. Wykorzystywane są również srebro, które dodatkowo zapewnia właściwości biobójcze tworzywom.

## LITERATURA

1. Gondek E., Sanetra J., Armatus P., Nizioł J., Chacaturian K., Danel A. *Nowe pirazolochinoliny i ich zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych z poli(n-winylokarbazolem) w charakterze matrycy*, Polimery 2004, 49, 163.
2. Łapkowski M., Golba S., Żak J., Stolarczyk A., Sołducho J., Duskocz J., Sułkowski W., Bartoszek M., *Polimery przewodzące zawierające jednostkę fenotiazynową w łańcuchu głównym*, Polimery, 2009, 54, 255.
3. Łapkowski M., Wagner P., Żak J., Waśkiewicz K., Wagner K. *Elektrochemiczna synteza polimerów fotoluminescencyjnych z tienylenowych pochodnych polifenylowinyleny*, Polimery 2008, 53, 99.
4. Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R. *Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems*, CRC Press, 2003.
5. Pietrzak Ł., Jeszka J., *Nanokompozyty polilaktyd/wielocienne nanorurki węglowe – otrzymywanie i właściwości elektryczne*, Polimery 2010, 55, 524.
6. Frąckowiak S., Kozłowski M., *Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące jako materiały o potencjale sensorycznym*, Polimery 2010, 55, 390.
7. Saechtling H., *Tworzywa sztuczne – poradnik*, WNT 2008
8. Kitani A., Kaya M., Sasabe K. *Journal of Electrochemical Society* 1986, 133, 1069–1073
9. Li N., Lee J. Y., Ong L. H. *Journal of Applied Electrochemistry* 1992, 22, 512–516
10. Dhawan S. K., Kurnar D., Ram M. K., Chandra S., Trivedi D. C., *Sensors and Actuators*, 1997, 40, 99–103
11. Sangwal K., *Zjawisko perkolacji*, [http://edu.pollub.pl/pliki/labfizyka/labEM\\_15.pdf](http://edu.pollub.pl/pliki/labfizyka/labEM_15.pdf), str. 7, data dostępu 25.07.11)
12. Świercz R., *Grafen – kierunki rozwoju, zastosowanie*, *Mechanik*, 12 (2015) 67–70
13. Hebda M., Lopata A., *Grafen – materiał przyszłości*, *Mechanika*. (2012), R. 109, z. 8-M, s. 45–53.
14. Król I.A., Redlich G., Obersztyn E., Fortuniak K., Maklewska E., Olejnik M., Bartczak A., *Surowce o właściwościach elektroprzewodzących w wyrobach wyspecjalistycznych*, *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2010, 18, 12

Publikację przyjęto do druku 20–01–17