

Elektroaktív polimerek

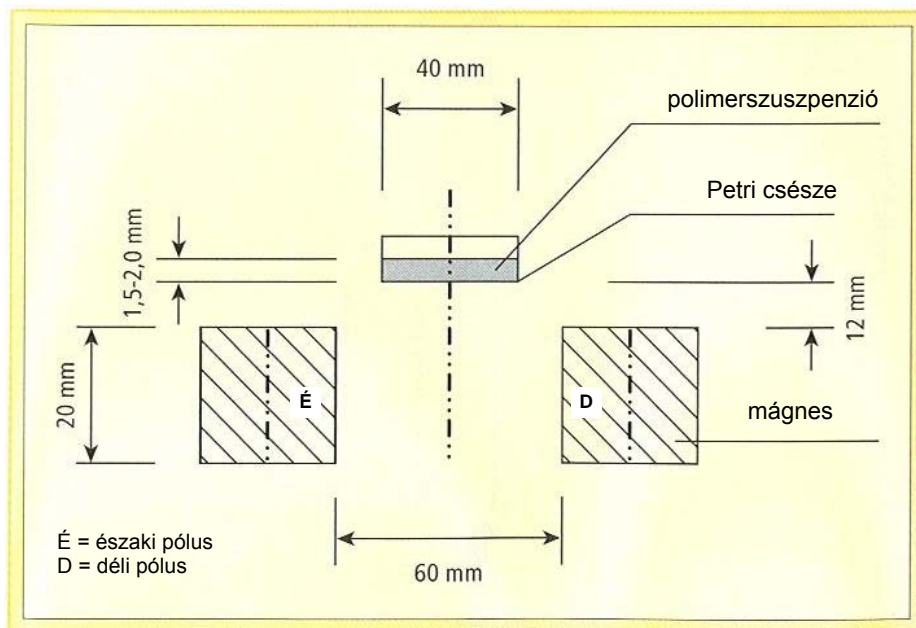
Nikkel és vas-oxid tartalmú keverékek előállítását és tulajdonságait vizsgálták a vezetőképesség növelése és alakmemóriával rendelkező polimerek előállítása céljából. A kutatások eredményei az elektronikai alkalmazások szempontjából érdekesek.

Tárgyszavak: alakmemória-polimerek; elektromosan vezető adalékok; nanokompozitok; elektronika; dópolás.

Vezető alakmemória-polimerek

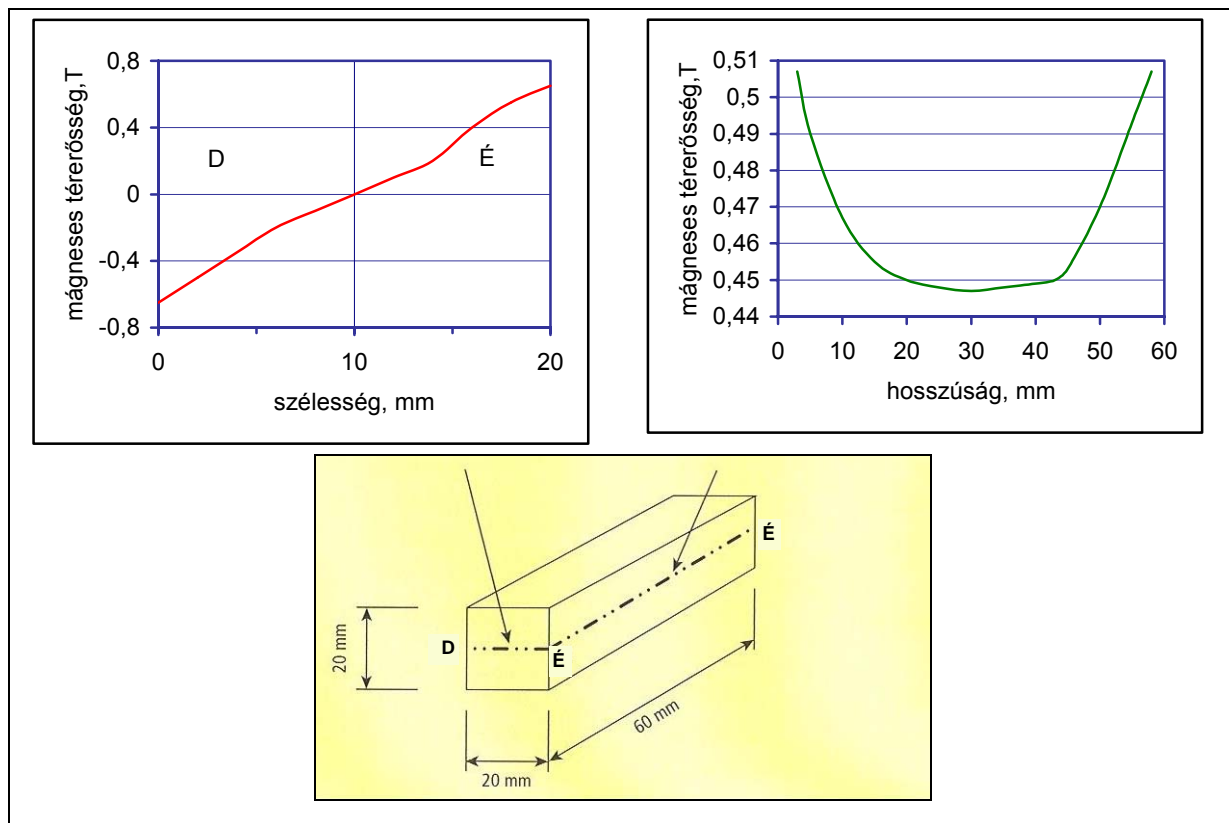
Alakmemória-polimereknek olyan rendszereket nevezünk, amelyek 100% nagyságrendű, újra kiváltható alakváltozást mutatnak. Ez sokkal nagyobb mértékű deformáció, mint ami pl. alakmemóriával rendelkező fémötvözetekkel elérhető. A deformáció kiváltása különböző eszközökkel lehetséges, ezek közül a *legtöbbet a hő hatására eredeti alakba visszaálló polimereket vizsgálták*. Az alakmemóriával rendelkező fémötvözeteket egyszerűen villamos árammal melegítik fel, a polimerek azonban rendszerint szigetelők, ezért más megoldást kellett keresni. Több próbálkozás történt arra, hogy az alakmemóriával rendelkező polimereket fűtőtest beépítése nélkül melegítsék fel, így pl. lézersugárral vagy infravörös sugárzással. További megoldást jelent, ha vezető adalékokat (kormot, szénszálat, szénnanocsövet stb.) adnak a szigetelő polimerhez, amely így vezetővé válik. Ma szívesen használnak mágneses töltőanyagot is, amely mágneses indukcióval melegíthető. Egész eddig az volt a cél, hogy a vezető adalékokat minél homogénebben oszlassák el a polimerben és minél kisebb perkolációs küszöbértéket érjenek el.

Kísérletek történtek olyan alakmemóriával rendelkező poliuretánfóliák kialakítására, amelyekbe 5 μm -nél kisebb átmérőjű, nagy tisztaságú magnetit (Fe_3O_4) részecskéket kevertek indukciós fűtés alkalmazhatósága céljából. A terméket több lépésben állítják elő. Először egy 70% DMFA (dimetil-formamid) oldószerből és 30% poliuretánból (*MS-5510 Dipalex Co.*, Japán) álló oldathoz keverik a magnetitport, majd az oldatot üveglapra öntik, mágneses térbe helyezik, végül beszáritják. A töltőanyag-tartalomtól [0,2–5 %(V/V)] és a mágneses tér alkalmazásának hosszától függően a töltőanyagszemcsék hajlamosak hosszú, láncszerű struktúrákká összeállni. Ha a készterméket 180 °C-ra melegítik, ahol a polimer merev szegmense is megolvad, a mágneses részecskék egy része 90°-kal elfordul, ha az eddigi mágneses térre merőleges irányú mágneses térbe helyezik. Az így készült vékony fóliák villamos ellenállása nagy, mert a ferrit ugyan mágneses, de nem vezet.



1. ábra A mágnesezéshez használt kísérleti elrendezés

A ferrittel és vezető korommal szerzett tapasztalatokat felhasználva olyan alakmemóriával rendelkező kompozitokat próbáltak meg előállítani, amelyek *egyszerre vezető és mágnesezhető töltőanyagot* tartalmaznak. Ez villamos és mechanikai anizotrópia kialakítását teszi lehetővé, hiszen a részecskék hálózattá történő összeállása ebben az irányban jelentősen lecsökkenti a perkolációs küszöböt. Ezekben a kísérletekben a fenti poliuretánoldathoz 1–20 % (V/V), 3–7 μm átlagos átmérőjű, 99,8% tisztaságú nikkelport adtak, amely mágnesezhető és vezetőképes is. A port homogenizálták a viszkózus oldatban, beöntötték egy Petri csészébe (1,5–2 mm folyadékmagasságig), majd azt elhelyezték egy mágnes két pólusa között (ld. az 1. ábrát). A mágnes méretét és a mágneses térerősséget a 2. ábra mutatja. A mágnest és a Petri csészét egy légmentesen záró edényben 80 °C-on 24 órán át tárolták. A DMF oldószer elpárologtatása után egy nikkelszemcséket tartalmazó polimerfilm maradt vissza. Az esetlegesen felvett nedvesség eltávolítására a filmet még 3 órán át 160 °C-on szárították. A mágneses térben kezelt oldatból készült filmek nikkeltöltőanyag-tartalma a magnetittartalmúakhoz hasonlóan orientált hálózattá állt össze. Összehasonlításképpen készültek olyan filmek is, amelyek nem voltak kitéve mágneses tér hatásának, ezekben igyekeztek a maximálisan homogén eloszlást elérni. Az így létrehozott mintákat sokféle módszerrel vizsgálták: a morfológiát optikai mikroszkópiával, a termikus tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC, –50 és 160 °C között, 20 °C/perc fűtési sebesség mellett), a hőmérsékletfüggő mechanikai jellemzőket dinamikus mechanikai analízissel (DMA, 5 °C/perc fűtési sebesség, 1 Hz), illetve termomechanikai analízissel (TMA). A fentiekén kívül vizsgálták a minták fajlagos térfogati ellenállását is.

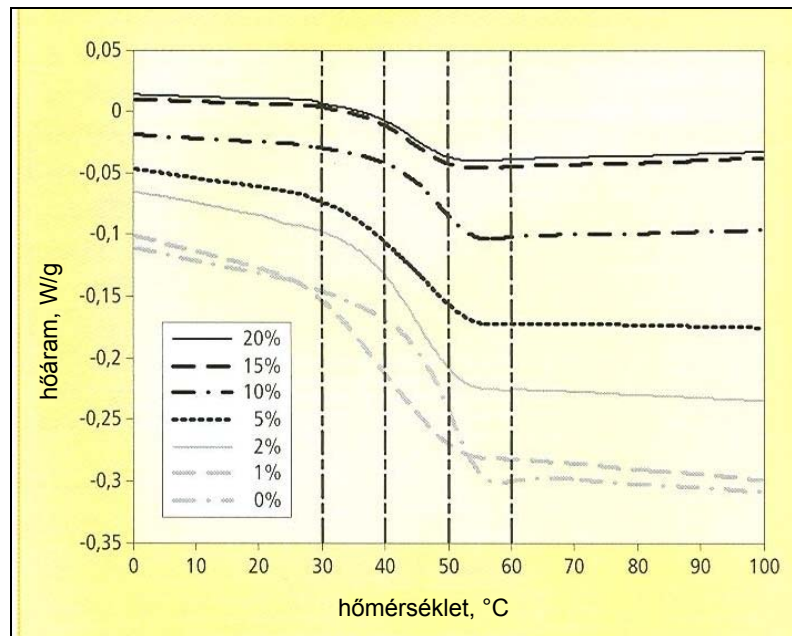


2. ábra A mágnes mérete és térerőssége

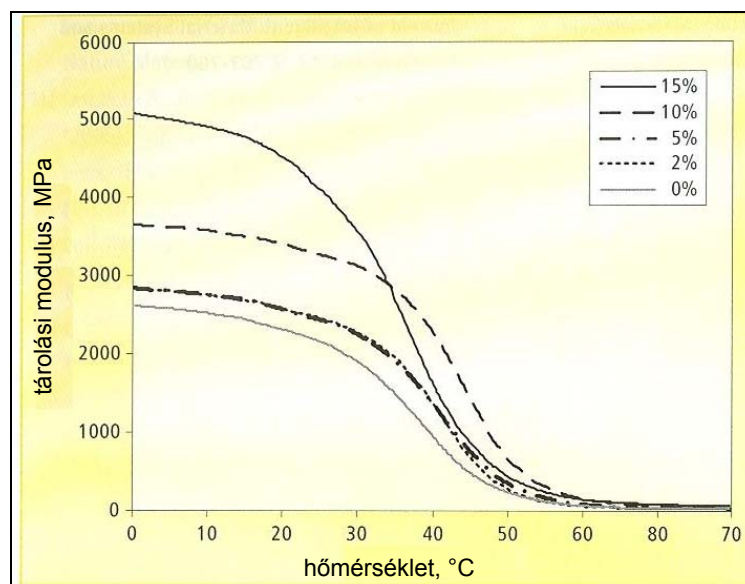
Mágnesesen orientált, vezető töltőanyagot tartalmazó anyagok jellemzői

A PUR mátrixba oldatban bevitt, mágneses tér hatásának kitett Ni részecskék már 1% mennyiségben is hálózatot képeznek. Ahogy nő a nikklerészecskék koncentrációja, úgy válik egyre észrevehetőbbé a különbség a párhuzamos kötegek között. A 3. ábrán láthatók a különböző mennyiségű, mágnesesen orientált töltőanyagot tartalmazó minták DSC görbéi, amelyekből lényegében az üvegesedési hőmérséklet értéke állapítható meg. Azt lehet látni, hogy a *növekvő töltőanyag-tartalommal az üvegesedési hőmérséklet enyhén csökken*. A 4. ábrán a homogén módon eloszlott, az 5. ábrán a mágnesesen orientált Ni töltőanyagot tartalmazó minták dinamikus modulusának valós része (az ún. tárolási modulus) látható a hőmérséklet függvényében, az utóbbi esetben az orientációval párhuzamosan mérve. Kis töltőanyag-tartalomnál alig van különbség a kétféle rendszer viselkedése között, 5%-nál nagyobb töltőanyag-tartalomnál az orientált részecskéket tartalmazó rendszer dinamikus modulusa nagyobb. 0 °C-on (üveges állapotban) mért modulusértékek alapján megállapították, hogy 12% fölötti töltőanyag-tartalomnál az orientált és a homogén rendszerek közötti különbségek ismét csökkennek. Az üvegesedési hőmérsékletet az DSC és az tárolási modulus görbe inflexiós pontjánál állapították meg. Azonos nikkeltartalom mellett a homogén eloszlású rendszerekben alacsonyabb a DMA-val mért üvegesedési hőmér-

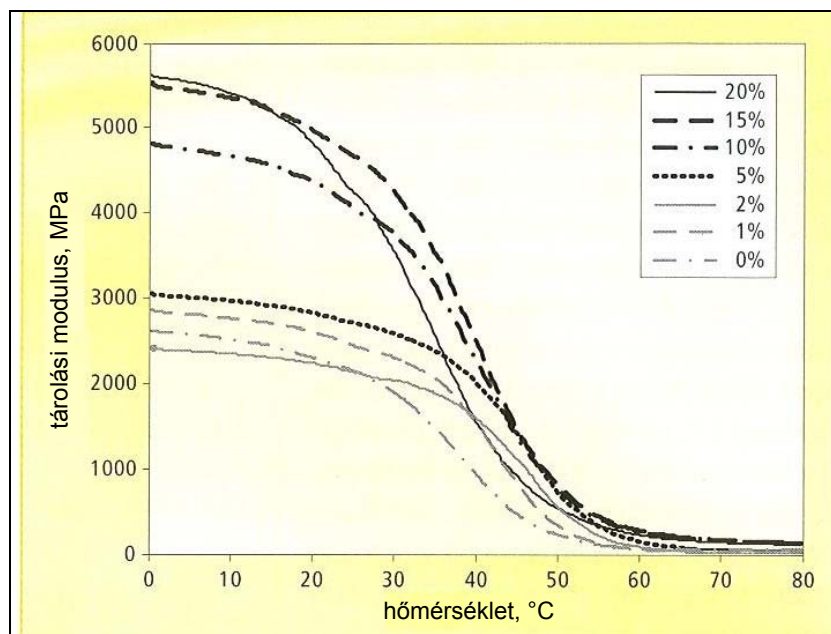
séklet, mint az orientált töltőanyagot tartalmazó rendszerekben. A DMA-val mért T_g értékek alapján az üvegesedési hőmérséklet egy darabig nő a nikkeltartalommal, utána ismét csökken. Tekintettel arra, hogy a DSC-ben nagyobb fűtési sebességet alkalmaztak, mint a DMA vizsgálatban, néhány kivételtől eltekintve a DSC-vel meghatározott átmeneti hőmérsékletek nagyobbak, mint a DMA értékek. A tendencia azonban a legkisebb koncentrációktól eltekintve hasonló mindkét módszer esetében.



3. ábra A különböző mennyiségű, mágnesesen orientált nikkeltöltőanyagot tartalmazó PUR minták DSC-vel mért görbéi

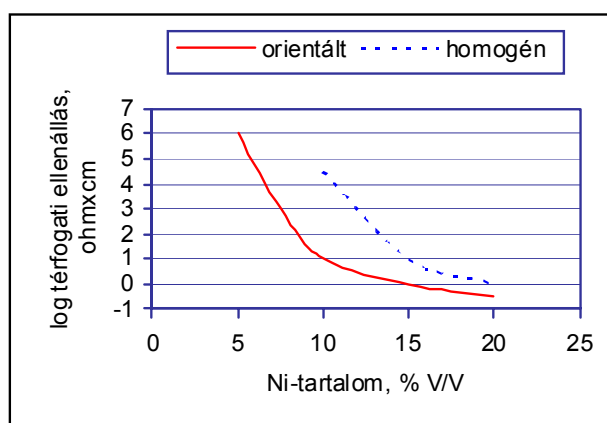


4. ábra A különböző mennyiségű, homogéne elosztatott nikkeltöltőanyagot tartalmazó PUR minták tárolási modulusai



5. ábra A különböző mennyiségű, mágnesesen orientált nikkel töltőanyagot tartalmazó PUR minták tárolási modulusai

Tekintettel arra, hogy az orientált szemcsék könnyebben összeérnek a hálószerűen kialakult szerkezetekben, feltételezhető, hogy az orientált mintáknál az orientáció irányában mért vezetőképesség nagyobb, mint arra merőlegesen, vagy a homogén eloszlású rendszerekben. A mérések alátámasztják ezt e feltételezést (ld. a 6. ábrát), az orientáció hatására a perkolációs küszöb kb. 5%-kal csökken. Az így kapott minták felhasználhatók pl. elektromágneses árnyékolásra, és különbözőképpen orientált fóliák egymásra helyezésével izotróp elektromechanikai jellemzők is kialakíthatók.



6. ábra Fajlagos térfogati ellenállás a homogén és az orientált nikkelrészecskéket tartalmazó PUR rendszerekben a Ni-tartalom függvényében

Vas-oxid tartalmú polipirrol (PPy) nanokompozitok

A polipirrol (PPy) egy viszonylag olcsón és egyszerűen előállítható, stabil, környezeti szempontból nem káros hatású, vezető (pontosabban vezetővé tehető) polimer, amelynek vezető, félvezető vagy éppen szigetelő jellege erősen függ a *dópolás* („szennyezés”, *donor vagy akceptor jellegű vegyületek hozzáadása*) mértékétől. A vezető PPy-t használják újra tölthető elemekben, elektródokban, bevonatokban, árnyékolásokban stb. A PPy kombinációja vas-oxid ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorészecskékkel jelentősen növelné annak alkalmazhatóságát pl. az elektronikában, gyógyszerek célba juttatásban, optikai és egyéb alkalmazásokban. A problémát az jelenti, hogy a PPy-t elsősorban savas közegekben állítják elő, ami feloldaná a vas-oxid részecskéket.

Egy kutatócsoport az előállítási körülmények és a keverési módszer hatását vizsgálták a képződő *vas-oxid/polipirrol nanokompozitok* morfológiájára és tulajdonságaira. A felhasznált vas (III) -oxid nanorészecskék átlagos mérete 23 nm volt, fajlagos felületük $45 \text{ m}^2/\text{g}$. A vas-oxid részecskékből és a pirrol monomerből a kívánt töménységben vizes szuszpenziót készítettek ionmentes vízben, majd a pH-t p-toluolszulfonsavval (p-TSA) állították be, és utoljára adták a rendszerhez a redoxpolimerizációt kiváltó ammónium-perszulfátot. A reakció során az oldatot mechanikusan vagy ultrahanggal keverték annak érdekében, hogy megakadályozzák a vas-oxid nanorészecskék agglomerációját. Összehasonlítás céljából készültek olyan PPy minták is, amelyek nem tartalmaztak vas-oxidot.

Morfológia és tulajdonságok

Ha vas-oxid nanorészecskéket oszlatnak el hagyományos keveréssel a PPy készítéséhez használt oldatban, akkor egységes méreteloszlású, gömb alakú kompozitrészecskék képződnek, de mágnessel közelítve nem tapasztalható vonzás, ami arra utal, hogy a vas-oxid lassan feloldódott a savas oldatban, és porózus PPy héjak képződtek a helyén. Ha a vas-oxid nanorészecskéket *in situ* állították elő és ultrahangos keverést alkalmaztak a jobb diszpergálás érdekében, a vörös részecskék megfeketedtek – jelezvén a PPy képződését. Szemben a tiszta PPy-vel, ahol hálózatos struktúra képződik, ebben az esetben a vas-oxid tartalomtól függő méreteloszlású, diszkét részecskék képződnek, amelyek úgy tűnik, hogy nem tapadnak egymáshoz. A vas-oxid mag jelenlétét az jelzi, hogy (szemben a hagyományos keveréssel képződött részecskékkel) az ultrahangos keverés után kapott por vonzódik az állandó mágneshez. Az infravörös (IR) vizsgálatok azt mutatták, hogy a PPy láncszerkezete eltérő a vas-oxid jelenlétében, amit a vas-oxiddal való kölcsönhatás válthatott ki. A vas-oxid jelenlétét a 600 cm^{-1} alatti új elnyelési sávok is bizonyítják. Mindebből úgy tűnik, hogy ha a szintézis kellően gyors, akkor *előállíthatók mágneses PPy részecskék*. Azokban a mintákban, ahol hosszú idejű, hagyományos mechanikai keverést alkalmaztak a szintézis során, eltűnt a vas-oxidra jellemző IR sáv, ami szintén bizonyítja a vas-oxid feloldódását.

A vas-oxid hatását a termikus stabilitásra TGA-val (termogravimetrikus analízissel) vizsgálták. A mérés végeztével a fekete, vas-oxidot tartalmazó por visszavörösödött, ami arra utal, hogy a felső hőmérsékletáig (600 °C) a teljes PPy héj elbomlik. A maradék tömege jó korrelációt mutatott a bevitt vas-oxid mennyiségével. A vas-oxidot is tartalmazó rendszerek stabilabbak, mint a tiszta PPy, a bomlási hőmérséklet magasabb értékekre tolódik, és megjelenik egy új, exoterm folyamat is magasabb hőmérsékleten. A nagyobb stabilitás valószínűleg a láncok csökkent mobilitásával, a kémiai kölcsönhatásokkal magyarázható, az új exoterm csúcs pedig talán a vas-oxid fázisátmenetével.

A hagyományos keveréssel kialakított PPy/vas-oxid kompozitokban nem mérhető mágneses hiszterézis, a 20 és 50% vas-oxidot tartalmazó, ultrahangos keveréssel előállított mintákban viszont igen, a telítési mágnesezés nő a vas-oxid tartalommal, sőt még a számítottnál nagyobb is. Ez valószínűleg azzal van összefüggésben, hogy a PPy monomer nem teljesen alakul át polimerré, vannak veszteségek.

A kompozitok vezetőképessége

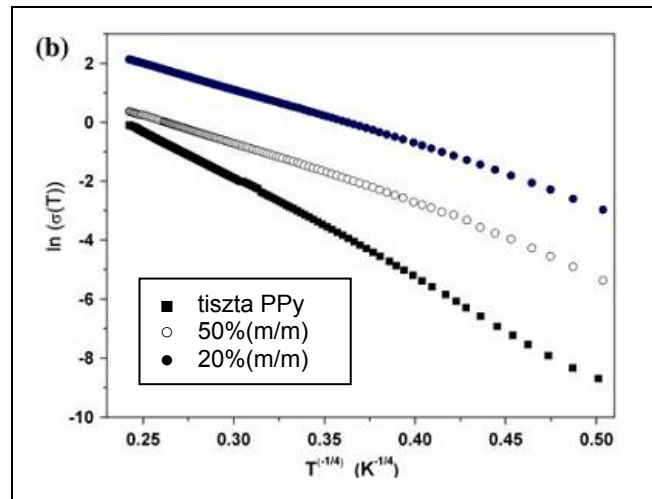
A négyelektródos konstrukcióban mért egyenáramú vezetőképességi értékek is azt mutatták, hogy a hosszú idejű mechanikus keveréssel előállított kompozitok ellenállása túl nagy volt ahhoz, hogy mérhető legyen, mivel az adott körülmények között a részecskék között gyenge a kontaktus. Ennél még a tiszta PPy is jobban vezet, mert abban hálózatos szerkezet alakul ki, és a konjugált láncok alkalmasak a vezetésre. Első

pillantásra furcsa módon a 20% vas-oxid tartalmú, ultrahanggal kevertetett kompozitok ellenállása a legkisebb (kisebb, mint a tiszta PPy vagy az 50% vas-oxid tartalmú rendszeré), ld. a 7. ábrát. *Maga a vas-oxid egy szigetelő ionrács.* A dőpolási szint nem magyarázhatja a különbségeket, mert a dőpoláshoz mindhárom esetben ugyanazt az oldatot használták. A vezetőképesség hőmérsékletfüggése jól leírható a *Mott összefüggéssel*, amely a változó hosszúságú átugrások (hopping) vezetésnek felel meg:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]$$

ahol σ a vezetőképesség, T az abszolút hőmérséklet, T_0 pedig a lokalizáció mértékével fordítottan arányos paraméter. Minél nagyobb a T_0 érték, annál lokalizáltabbak a töltések. Ismert, hogy a konjugált polimerek vezetőképessége erősen függ a polimer rendezettségétől. Itt feltételezhető, hogy mind a vas-oxid részecskék templát hatása (a molekula replikázása) a polimerizáció során, mind az alkalmazott ultrahang befolyásolja a létrejövő polimer térszerkezetét, amit transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és lokális elektrondiffrakciós mérésekkel is igazoltak. Az ultrahangos kezelés mellett készített minták lokálisan kristályos PPy-t mutatnak, míg a hosszú ideig mechani-

kusak kevertetett mintából hiányzik a kristályos elem. Ez magyarázza a *20% vas-oxid tartalmú minták minimális ellenállását*: itt már jól érvényesül a vas-oxid kristályosságot növelő hatása, de még nem válik dominánssá a vas-oxid részecskék szigetelő jellege.



7. ábra A tiszta polipirrol (PPy) és a 20, ill. 50% vas-oxid tartalmú, ultrahangos kevertetés mellett szintetizált polipirrol kompozitok egyenáramú villamos vezetőképessége a hőmérséklet függvényében

Az ultrahangos keveréssel előállított rendszerekben képződött PPy réteg jó védelmet nyújt a vas-oxid nanorészecskékenek: a részecskék 3 hetes pH=1 savasságú 0,1 m töménységű HCl oldatban történő áztatás után sem oldódnak fel.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Lan, X.; Huang, W. M.; Leng, J. S. stb.: Elektrisch leitfähige Formgedächtnispolymere = GAK, 61. k. 12. sz. 2008. p. 784–789.

Guo, Zh.; Shin, K.; Karki, A. B. stb.: Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filler polypyrrole nanocomposites = J. Nanopart. Res. 11. k. 2009. p. 1441–1452.

Röviden...

A nanotechnológia kockázatainak felmérése

A nanoméretű anyagok alkalmazása a kémia, a műanyagipar, az orvosi biológia, az élettudományok terén egyre nagyobb szerepet kap. Eközben nem hallgatható el, hogy a *nananyagok előállítása, feldolgozása és alkalmazása nem kockázatmentes*, ugyanis ezek éppen kis méretüknél fogva bejuthatnak az emberi szervezetbe.

2006-2007-ben két szervezet, a svájci **Innovationsgesellschaft** (St. Gallen) és a **TÜV Süd AG** egy nanotechnológiával foglalkozó cég megbízásából kidolgozta a nanospecifikus anyagokkal kapcsolatos kockázat kezelésének rendszerét (*CENARIOS -Certifiable Nanospecific Risk Management and Monitoring System*), amelyet az Interneten szabadon hozzáférhetővé tettek.

A rendszer négy fő eleme:

- a kockázat helyének meghatározása,
- a kockázat figyelése (monitoring),
- utólagos kríziskezelés,
- minősítés.

A rendszer következetes alkalmazásával a potenciális veszélyforrásokat időben fel lehet fedezni, megelőzésükre és kezelésükre az intézkedéseket meghozni és a teljes folyamatot kézben tartani, minősíteni.

O. S.

www.tuev-sued.de/technische_anlagen/risikomanagement/nanotechnologie

GAK, 61. k. 12. sz. 2008. p. 789.

Braun, T.; Kálmán, E.: Nanoméretetek tudománya = Magyar Kémikusok Lapja, 61. k. 12. sz. 2006. p. 380–382.