

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244336 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439342**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.15 WUP 03/2024**

(51) MKP:

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

B32B 25/02 (2006.01)

B32B 15/06 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B29C 70/88 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
UNIwersytet Łódzki, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JOANNA CHUDZIK, Łódź, PL
GRZEGORZ CELICHOWSKI, Łódź, PL
DARIUSZ BIELIŃSKI, Zgierz, PL
JAROSŁAW GROBELNY, Maciejów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Westrych, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Materiał kompozytowy do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych oraz sposób jego otrzymywania

PL 244336 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał kompozytowy do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych oraz sposób jego otrzymywania. Wynalazek znajduje zastosowanie w medycynie, rehabilitacji, monitoringu budowlanym oraz szeroko pojętym przemyśle maszynowym.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO03018307A1 znany jest tensometr, zawierający warstwę oporową. Warstwa ta zawiera metaliczne lub półprzewodnikowe nanocząstki lub ich agregaty, w których nanocząstki lub ich agregaty są oddzielone materiałem izolacyjnym i/lub półprzewodnikowym. Przewodnictwo w warstwie nanocząstek jest regulowane przez tunelowanie między nanocząstkami przez wyżej wymienione bariery izolacyjne i/lub półprzewodnikowe. Kiedy warstwa ulega deformacji w wyniku przyłożenia zewnętrznego obciążenia mechanicznego, zmienia się odległość między nanocząstkami. Odpowiednio zmienia się prąd tunelowania, a tym samym opór warstwy. Wykładnicza zależność prądu tunelującego od grubości bariery tunelowej powoduje wysoką czułość czujników, która może być prawie o dwa rzędy wielkości większa niż czujników z folii metalowej i jest porównywalna z miernikami opartymi na półprzewodnikach. W tensometrze istnieje możliwość zastosowania nanocząstek metali, np. Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Fe, Co, Ni, stopów metali, np. Co Fe COxAUy, półprzewodników, np. TiO₂, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, ZnO, CdTe, GaAs, InP, Si, ITO oraz związków organicznych, np: przewodzących polimery. Nanocząstki mogą być typu kompozytowego, typu rdzeń-powłoka, w którym rdzeń, np. Au jest otoczony powłoką z innego materiału, np. TiO₂. Zastosowanie nanocząstek zamiast nanodrutów według wynalazku zmniejsza zakres rozciągliwości materiału.

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym US4732042A opisane zostało rozwiązanie, w którym powierzchnię tensometru przykrywa się ochronną warstwą pasywacyjną. Jest ona elastyczną powłoką, np. powłoką polimerową lub elastycznym arkuszem, który przymocowuje się do powierzchni za pomocą odpowiedniego kleju lub w procesie termicznego laminowania.

Natomiast artykuł w czasopiśmie Small 16 (2020) „Recent Advances in Nanomaterial-Enabled Wearable Sensors: Material Synthesis, Sensor Design, and Personal Health Monitoring” autorstwa Bo Peng, Fengnian Zhao, Jianfeng Ping oraz Yibin Ying opisuje wiele materiałów kompozytowych, które służą jako sensory obciążeń mechanicznych. Jednakże pomimo mnogości różnych rozwiązań, z tych zawierających nanodrutu srebrne wymieniono jedynie układy AgNW/PDMS. Zależnie od układu, wykazują one rozciągliwość w zakresie od 0% do 60–150%, co oznacza, że tego typu sensory wykazują się znacznie mniejszą rozciągliwością, niż te, które mogłyby być oparte na materiałach gumowych.

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym US20170172439A1 opisano podobny układ (AgNW/PDMS), z tym, że wskazano jego odkształcenia jedynie w zakresie 0–15%. Zwiększenie możliwego wydłużenia sensorów mogłoby w znaczący sposób wpłynąć na czułość i zakres mierzalności, a co za tym idzie, na zwiększenie ilości możliwych zastosowań układów.

Artykuł w czasopiśmie NanoResearch 18 (2020) „Highly stretchable polymer/silver nanowires composite sensor for human health monitoring” autorstwa Yanjing Zhang, Pei He, Meng Luo, Xiaowen Xu, Guozhang Dai oraz Junliang Yang opisuje kompozytowy sensor do monitorowania ludzkiego zdrowia oparty na wysoko rozciągliwym polimerze (PTFE) oraz nanodrutach srebrnych (AgNW). W rozwiązaniu tym, jako warstwę przewodzącą stosuje się nie czyste AgNW a ich mieszaninę z kwasem poliakrylowym (PAA), aniliną (ANI), kwasem fitowym (PA) i nadsiarczanem amonu (APS). Sensory te przebadano przy rozciągnięciu do 500% ich początkowej długości. Nanodrutu srebrne, w tym kompozycie nie stanowią jedynego medium przewodzącego – są one dodatkiem poprawiającym przewodnictwo.

Powyższe rozwiązania charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym, zmieniającym się w zależności od zadanego czynnika, którego rolę w większości przypadków pełni odkształcenie (wydłużenie) czujnika. Znane są różne mechanizmy zachodzenia zjawiska zmian przewodnictwa (np. piezoelektryczne czy przekroczenie progu perkolacji), jednak by mogło mieć ono miejsce, potrzebne jest odkształcenie materiału polimerowego.

Celem wynalazku jest opracowanie materiału kompozytowego do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych przy zastosowaniu popularnych, łatwo dostępnych i prostych w obróbce polimerów, który charakteryzuje się większą elastycznością i czułością pomiarów. Według wynalazku opracowany został skład kompozytu warstwowego, który upraszcza sposób otrzymywania sensorów naprężeń mechanicznych.

Materiał kompozytowy do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych zawierający podłoże elastomerowe, warstwę przewodzącą zawierającą nanodrutu srebra (AgNW) oraz substancję zabezpieczającą **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że jako podłoże elastomerowe stosuje się kauczuk

butadienowo-styrenowy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, lub karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, o grubości od 1 do 2 mm, warstwę przewodzącą stanowi warstwa nanodrutów srebrnych o długości od 5 do 10 μm i o grubości co najmniej od 0,0625 do 0,25 mm oraz substancję zabezpieczającą stanowi lateks kauczuku butadienowo-styrenowy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, karboksylowany kauczuk butadienowo-styrenowy lub karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy o grubości od 1 do 2 mm.

Sposób otrzymywania materiału kompozytowego do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że na podłoże elastomerowe w postaci kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku: butadienowo-akrylonitrylowego, lub karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, o grubości od 1 do 2 mm, nanosi się warstwę nanodrutów srebra (AgNW) o, długości od 5 do 10 μm i grubości od 0,0625 do 0,25 mm w postaci roztworu w bezwodnym etanolu albo w wodzie, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał suszy się w atmosferze powietrza przez czas 20–30 minut i nanosi warstwę zabezpieczającą lateksu kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, karboksylowanego kauczuku butadienowo-styrenowego lub karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o grubości od 1 do 2 mm, następnie materiał suszy się przez 24 h w atmosferze powietrza.

Korzystnie na podłoże elastomerowe nanosi się warstwę nanodrutów srebra (AgNW) metodą natryskiwania, natryskiwania ultradźwiękowego, wylewania lub nanoszenie prętem Mayera.

Korzystnie warstwę zabezpieczającą nanosi się metodą natryskiwania, nadrukowania metodą sitodruku, wydania lub nanoszenia prętem Mayera.

Materiały kauczukowe posiadają zdolność do odwracalnego odkształcania się w dużym zakresie naprężenia. Dodatkowo, zastosowanie nanodrutów srebrnych z ich wydłużonym kształtem, zamiast nanocząstek, pozwala zachować przekroczony próg perkolacji przy większym zakresie odkształceń. Co więcej, w odróżnieniu od innych stosowanych napełniaczy, nanodrutu srebrne charakteryzują się biobójczością, a ich synteza może być łatwo kontrolowana, co pozwala na uzyskanie optymalnej długości i małego rozrzutu tej wartości w ramach syntezy.

Dzięki zastosowaniu kauczuku butadienowo-styrenowego, karboksylowanego kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego lub karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego uzyskuje się znamieny ekonomicznie produkt końcowy, który jest elastyczny, charakteryzuje się dobrą wytrzymałością na rozciąganie, i może pracować pod odkształceniem do 80%. Dodatkowo, wyżej wymienione kauczuki można łatwo modyfikować w celu zmiany ich właściwości (np: poprzez kontrolowanie zawartości procentowej poliakrylonitrylu w stosunku do polistyrenu). Zastosowane metody nanoszenia nanodrutów srebrnych pozwalają w łatwy i szybki sposób uzyskać przewodzącą warstwę, zmieniającą w sposób liniowy swoje właściwości przewodzące pod wpływem odkształceń rozciągających. Dzięki zastosowaniu jako substancji zabezpieczających lateksów polimerowych (XSBR, SBR, NBR, XNBR), o dobrym powinowactwie do materiału stanowiącego podłoże, możliwe jest zapewnienie układowi odporności na działanie czynników atmosferycznych, przy jednoczesnym braku wpływu na działanie warstwy przewodzącej sensora. Metody nakładania lateksów (natryskiwanie, nadrukowanie metodą sitodruku, wylanie lub nanoszenie prętem Mayera) pozwalają na proste, szybkie oraz powtarzalne otrzymanie warstwy-zabezpieczającej.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1–3 przedstawiają wykresy zależności oporności od odkształcenia, fig. 4–6 wykresy zależności oporności od ilości prób, fig. 7 zmianę oporności w funkcji odkształcenia próbki (relaksacja próbki).

Każde z zaprezentowanych poniżej badań polegało na zmierzeniu zmian oporu elektrycznego jako funkcji rozciągnięcia próbki. Próbka umieszczana była w metalowym stelażu, który szczękami utrzymywał jej końce i rozciągana była za pomocą śruby, a jej przewodność mierzona była przy kolejnych wartościach rozciągnięcia. Następnie, po osiągnięciu ustalonej wartości maksymalnej rozciągnięcia, przeprowadzana była kolejna seria pomiarów na próbce, której rozciągnięcie zmniejszono aż do osiągnięcia wartości wyjściowej.

Przeprowadzono również dodatkowy pomiar przewodności próbki w trakcie jej relaksacji: próbkę naciągnięto i mierzono jej oporność elektryczną jako funkcję upływu czasu (za czas pomiaru przyjęto 10 minut). Następnie pozwolono próbce powrócić do jej stanu naturalnego i ponownie wyznaczono jej oporność w funkcji upływu czasu.

Przykład 1

Na podłoże elastomerowe w postaci kauczuku butadienowo-styrenowego, o grubości 1 mm, naniesiono metodą natryskiwania warstwę nanodrutów srebra (AgNW) o długości 5 μm , o grubości 0,25 μm , w postaci roztworu w bezwodnym etanolu, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał osuszono w atmosferze powietrza przez czas 20 minut i naniesiono warstwę zabezpieczającą lateksu kauczuku butadienowo-styrenowego o grubości 1 mm metodą natryskiwania, a następnie materiał osuszono przez 24 h w atmosferze powietrza.

Wynalazek przygotowano na stanowisku natryskującym o ruchomym podłożu i nieruchomych urządzeniach natryskujących. Zastosowano prędkość przesuwu 10 mm/s oraz 3 przejścia podłoża pod dyszami natryskującymi.

Wykres zależności oporności od odkształcenia przedstawiono na fig. 1 rysunku, zaś wykres zależności oporności od ilości prób na fig. 4.

Na wykresie (fig. 1) przedstawiającym zależność oporności od odkształcenia im wyżej znajduje się początek danego wykresu, tym późniejsza jest to próba. Na wykresie przedstawianym na fig. 4, który jest zależnością oporności od ilości prób im dalej w prawą stronę znajduje się dany wykres, tym późniejsza jest to próba.

Badania wykonywane były na specjalnie skonstruowanym stanowisku pomiarowym zawierającym: multimetr (pracujący w trybie omomierza), przyklejone przy pomocy pasty przewodzącej elektrody podłączone do multimetru oraz urządzenie, rozciągające próbki. Długość wszystkich próbek wynosiła – 10 cm. a ich szerokość 1 cm.

Przykład 2

Na podłoże elastomerowe w postaci kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o grubości 2 mm, naniesiono metodą natryskiwania ultradźwiękowego warstwę nanodrutów srebra (AgNW) o długości 10 μm , o grubości 0,25 μm , w postaci roztworu w wodzie, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał osuszono w atmosferze powietrza przez czas 30 minut, i naniesiono warstwę zabezpieczającą lateksu kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o grubości 2 mm metodą natryskiwania ultradźwiękowego, a następnie materiał osuszono przez 24 h w atmosferze powietrza.

Wynalazek przygotowano na stanowisku natryskującym o ruchomym podłożu i nieruchomych urządzeniach natryskujących. Zastosowano prędkość przesuwu 10 mm/s oraz 3 przejścia podłoża pod dyszą natryskującą.

Wykres zależności oporności od odkształcenia przedstawiono na fig. 2 rysunku, zaś wykres zależności oporności od ilości prób na fig. 5.

Na wykresie (fig. 2) przedstawiającym zależność oporności od odkształcenia im wyżej znajduje się początek danego wykresu, tym późniejsza jest to próba. Na wykresie przedstawianym na fig. 5, który jest zależnością oporności od ilości prób im dalej w prawą stronę znajduje się dany wykres, tym późniejsza jest to próba.

Badania wykonywane były na specjalnie skonstruowanym stanowisku pomiarowym zawierającym: multimetr (pracujący w trybie omomierza), przyklejone do wynalazku przy pomocy pasty przewodzącej elektrody podłączone do multimetru oraz urządzenie rozciągające próbki. Długość wszystkich próbek wynosiła 10 cm, a ich szerokość 1 cm.

Dodatkowo, ze względu na największą stabilność i powtarzalność, wykonano badanie relaksacji przy optymalnym naciągnięciu próbki do 145% jej pierwotnej długości.

Wykres przedstawiony na fig. 7 rysunku, wyraźnie pokazuje, że pomimo, iż wynalazek został poddany długotrwałemu działaniu odkształcenia (co nie jest jego typowym zakresem pracy), jego oporność wraca do początkowej wartości.

Na podstawie wykresów przedstawionych na fig. 7 rysunku wyraźnie widać, że otrzymane próbki wykazują się zmianą oporności w funkcji odkształcenia. Wymagają one zaledwie kilku cykli kondycjonowania, by uzyskać w pełni powtarzalne wartości dla danego składu, a także że właściwości warstwy przewodzącej są w pełni zależne od naprężeń zachodzących w podłożu.

Przykład 3

Na podłoże elastomerowe w postaci karboksylovanego kauczuku butadienowo-styrenowego o grubości 1 mm, naniesiono metodą nakładania prętem Meyera nanodrutów srebra (AgNW) o długości 10 μm , o grubości 0,0625 μm , w postaci roztworu w bezwodnym etanolu, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał osuszono w atmosferze powietrza przez czas 20 minut i naniesiono warstwę zabezpieczającą lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-styrenowego o grubości 1 mm metodą drukowania, a następnie materiał osuszono przez 24 h w atmosferze powietrza.

Wykres zależności oporności od odkształcenia przedstawiono na fig. 3 rysunku, zaś wykres zależności oporności od ilości prób na fig. 6.

Na wykresie (fig. 3) przedstawiającym zależność oporności od odkształcenia im wyżej znajduje się początek danego wykresu, tym późniejsza jest to próba. Na wykresie przedstawianym na fig. 6 który jest zależnością oporności od ilości prób im dalej w prawą stronę znajduje się dany wykres, tym późniejsza jest to próba.

Badania wykonywane były na specjalnie skonstruowanym stanowisku pomiarowym, zawierającym multimetr (pracujący w trybie omomierza), przyklejone do wynalazku, przy pomocy pasty przewodzącej elektrody podłączone do multimetru oraz urządzenie rozciągające próbki. Długość wszystkich próbek wynosiła 10 cm, a ich szerokość 1 cm.

Przykład 4

Na podłoże elastomerowe w postaci karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy o grubości 1 mm, naniesiono metodą wylewania nanodrutów srebra (AgNW) o długości 10 μm , o grubości 0,0625 mm, w postaci roztworu w bezwodnym etanolu, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał osuszono w atmosferze powietrza przez czas 20 minut i naniesiono warstwę zabezpieczającą lateksu karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy o grubości 1 mm metodą wylewania, a następnie materiał osuszono przez 24 h w atmosferze powietrza.

Przykład 5

Na podłoże elastomerowe w postaci kauczuku butadienowo-styrenowego, o grubości 2 mm, naniesiono metodą nakładania prętem Mayera warstwę nanodrutów srebra (AgNW) o długości 10 μm , o grubości 0,25 mm, w postaci roztworu w bezwodnym etanolu, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał osuszono w atmosferze powietrza przez czas 20 minut i naniesiono warstwę, zabezpieczającą lateksu kauczuku butadienowo-styrenowego o grubości 1 mm metodą natryskiwania, a następnie materiał osuszono przez 24 h w atmosferze powietrza.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał kompozytowy do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych zawierający podłoże elastomerowe, warstwę przewodzącą zawierającą nanodruły srebra (AgNW) oraz substancję zabezpieczającą **znamienny tym**, że jako podłoże elastomerowe stosuje się kauczuk butadienowo-styrenowy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, lub karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy, o grubości od 1 do 2 mm, warstwę przewodzącą stanowi warstwa nanodrutów srebrnych, o długości od 5 do 10 μm i o grubości od 0,0625 do 0,25 mm oraz substancję zabezpieczającą stanowi lateks kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy, karboksylovanego kauczuku butadienowo-styrenowego lub karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy o grubości od 1 do 2 mm.
2. Sposób otrzymywania materiału kompozytowego do wytwarzania sensorów naprężeń mechanicznych określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że na podłoże elastomerowe w postaci kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, lub karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, o grubości od 1 do 2 mm, nanosi się warstwę nanodrutów srebra (AgNW) o długości od 5 do 10 μm i grubości od 0,0625 do 0,25 mm w postaci roztworu w bezwodnym etanolu albo w wodzie, o stężeniu 5000 ppm, następnie materiał suszy się w atmosferze powietrza przez czas 20–30 minut i nanosi warstwę zabezpieczającą lateksu kauczuku butadienowo-styrenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, karboksylovanego kauczuku butadienowo-styrenowego lub karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o grubości od 1 do 2 mm, następnie materiał suszy się przez 24 h w atmosferze powietrza.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że na podłoże elastomerowe nanosi się warstwę nanodrutów srebra (AgNW) metodą natryskiwania, natryskiwania ultradźwiękowego, wylewania, lub nanoszenie prętem Mayera,
4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, **znamienny tym**, że warstwę zabezpieczającą nanosi się metodą natryskiwania, nadrukowania metodą sitodruku, wylania lub nanoszenia prętem Mayera.

Rysunki

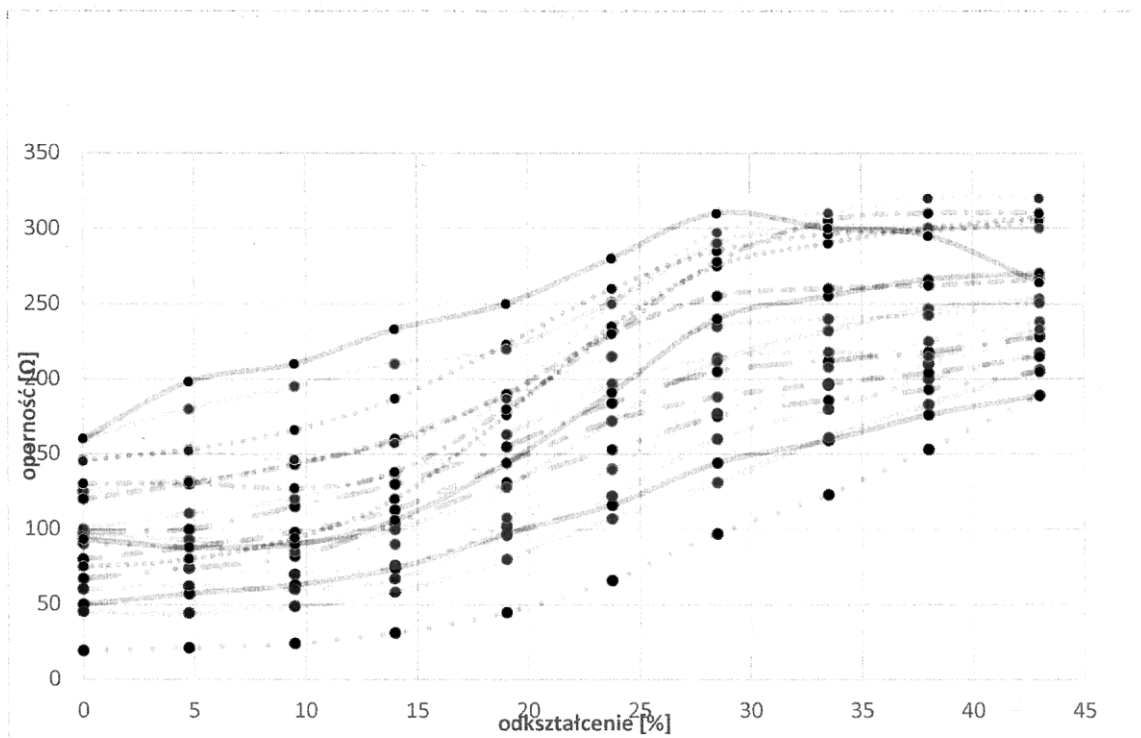


Fig. 1

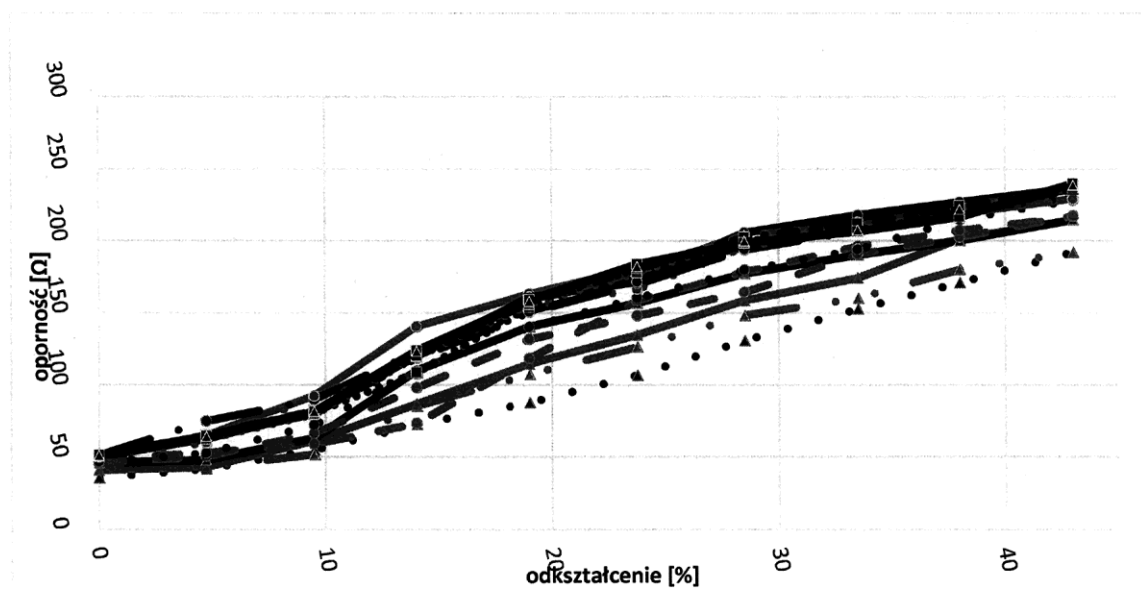


Fig. 2

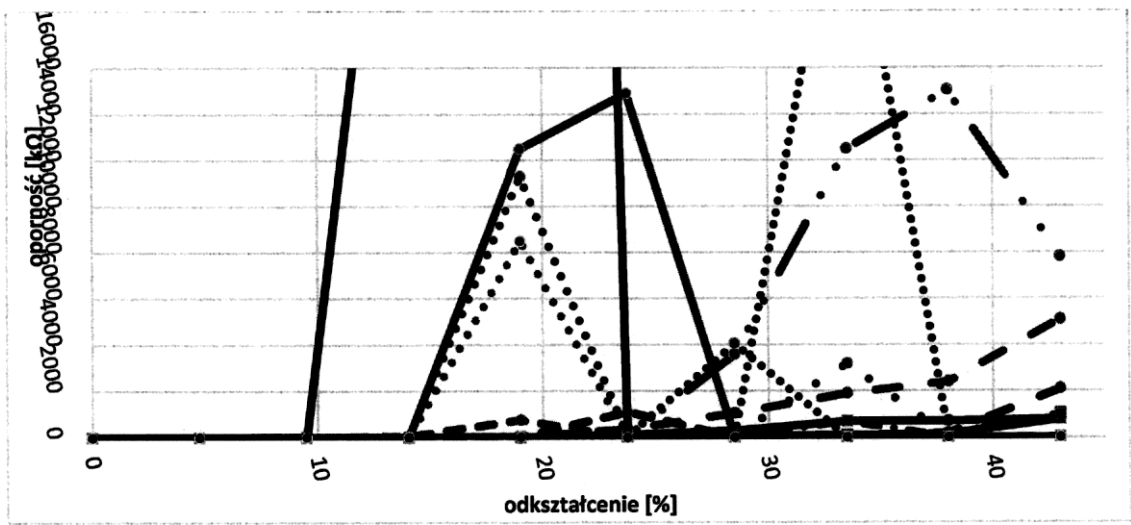


Fig. 3

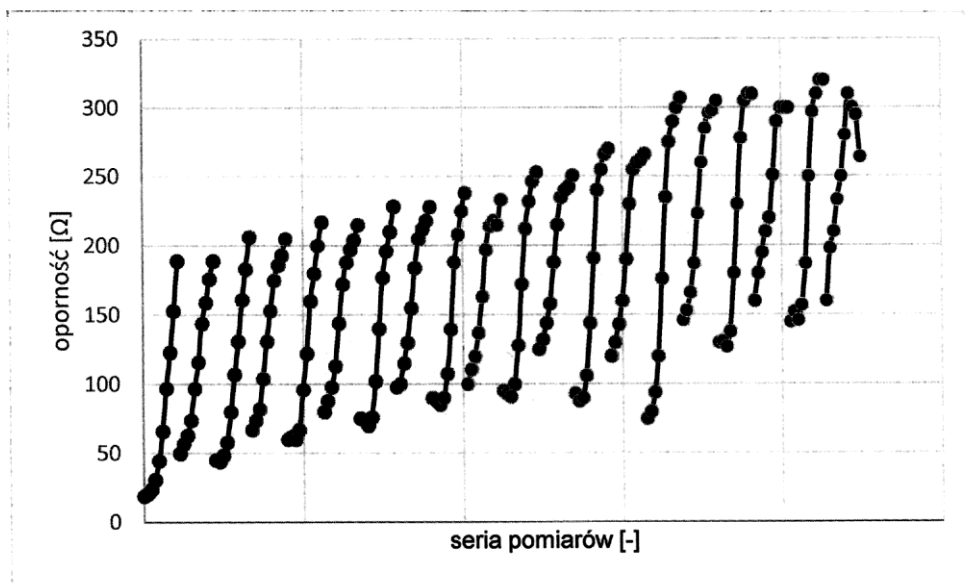


Fig. 4

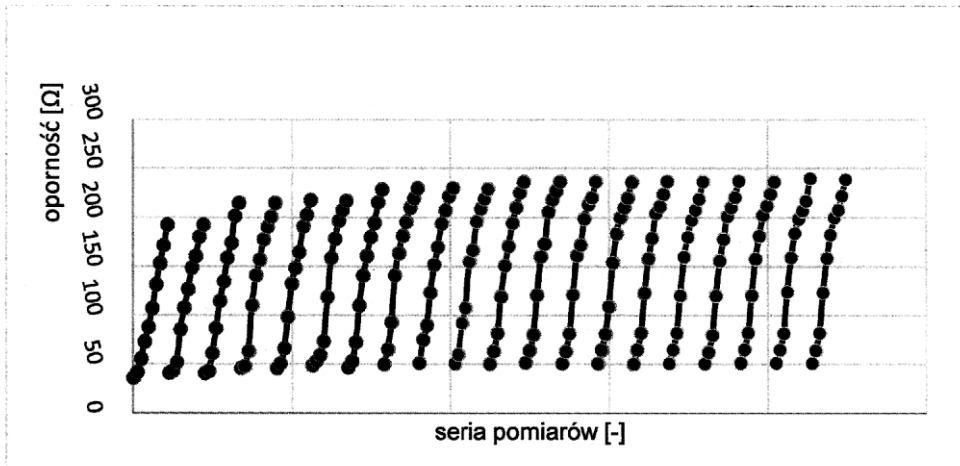


Fig. 5

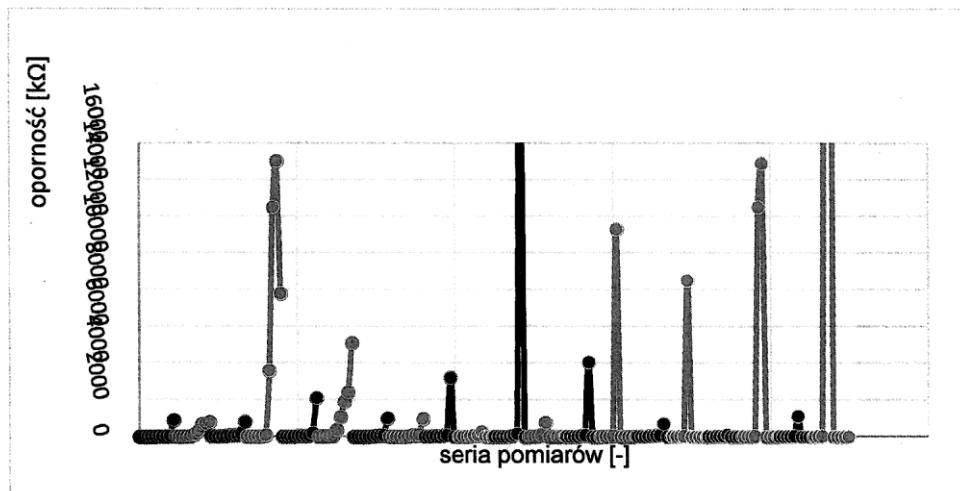


Fig. 6

Relaksacja Skład 2

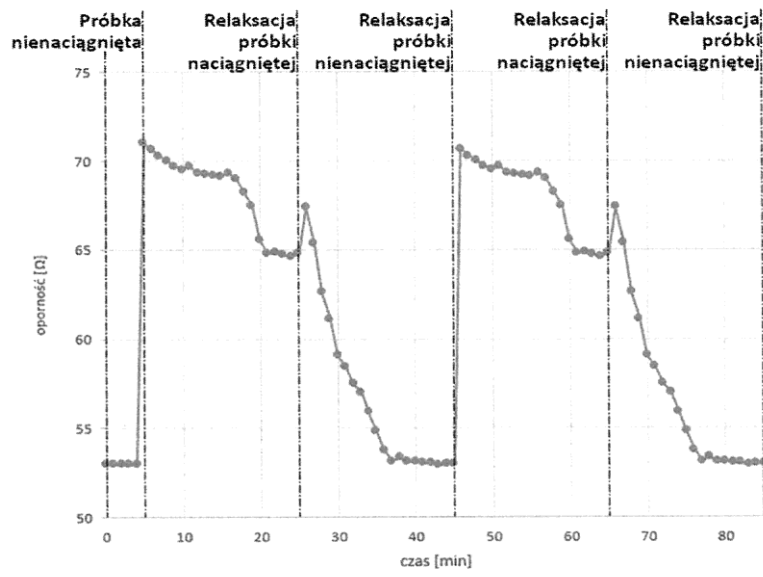


Fig. 7