

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237960**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427813**

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2018**

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

(54) **Organiczny kompozyt przewodzący, zwłaszcza do ekranowania przed polem elektromagnetycznym, sposób jego wytwarzania i zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.06.2020 BUP 12/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.06.2021 WUP 12/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRIY KATUNIN, Gliwice, PL

KATARZYNA KRUKIEWICZ, Gliwice, PL

ROMAN TURCZYN, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 237960 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest organiczny kompozyt przewodzący zwłaszcza do ekranowania przed polem elektromagnetycznym oraz sposób jego wytwarzania i zastosowanie.

Znane są kompozyty cechujące się przewodnością elektryczną, a zatem mające zdolność do ekranowania przed polem elektromagnetycznym, w szczególności do zastosowań w załogowych i bezzałogowych systemach lotniczych. Kompozyty wypełniane przewodzącymi cząstkami, takimi jak nanorurki węglowe i inne nanostruktury węglowe, cechują się dostateczną przewodnością elektryczną, co pozwala na skuteczne ekranowanie przed falami elektromagnetycznymi, jednak ze względu na wysokie koszty wytwarzania takich kompozytów ich zastosowanie jako materiału konstrukcyjnego jest ograniczone.

Z amerykańskiego opisu patentowego US7815820B2 znany jest kompozyt z osnową polimerową o wysokiej przenikalności elektrycznej zawierającą fluorosilikon, z cząstkami magnetycznymi oraz dielektrycznymi dyspergowanymi w osnowie kompozytu.

Ponadto z opisu patentowego CN102250414B znany jest kompozyt z nieprzewodzącą osnową polimerową oraz dyspergowanymi cząstkami metalicznymi oraz wysokoprzewodzącym środkiem modyfikowanym powierzchniowo. Takie kompozyty cechują się zwiększoną masą ze względu na duży ciężar właściwy cząstek magnetycznych oraz metalicznych, co ogranicza możliwość ich zastosowania w praktyce.

Z innego amerykańskiego opisu patentowego US8351220B2 znany jest kompozyt do ekranowania przed promieniowaniem elektromagnetycznym wykorzystujący warstwy filmu wykonanego z nanorurek lub nanowłókien węglowych. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest wysoki koszt nanostruktur węglowych, który ogranicza możliwość ich zastosowania przy wytwarzaniu kompozytów konstrukcyjnych w skali przemysłowej.

Stosowanie znanych materiałów mających zdolność do ekranowania przed promieniowaniem elektromagnetycznym jest w części przypadków nieekonomiczne lub trudne i kosztowne ze względu na duży ciężar właściwy w przypadku materiałów metalicznych lub materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej z cząstkami metalicznymi lub ze względu na kosztowne wypełniacze przewodzące takie jak nanorurki i nanowłókna węglowe. Stosowanie metali jako składników kompozytu o zdolnościach ekranujących przed promieniowaniem elektromagnetycznym istotnie komplikuje technologię wytwarzania takich elementów oraz niekorzystnie rzutuje na właściwości eksploatacyjne kompozytu, zwłaszcza ze względu na słabą adhezję na granicy faz metal-polimer.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego kompozytu, powstającego z połączenia polimeru przewodzącego z polimerem dielektrycznym, którego przewodnictwo elektryczne inicjuje zdolność do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego i tym samym ograniczenia zakłóceń innymi falami pracy ekranowanych urządzeń, w szczególności falami radiowymi i innymi, stosowanymi do komunikacji i przekazywania informacji.

Organiczny kompozyt przewodzący charakteryzuje się tym, że składa się z 40–90% masowych żywicy polimerowej, korzystnie dla układu z polipiolem wynosi 78%, 0,5–35% masowych dyspergowanych w żywicy cząstek domieszkowanego polipirolu, korzystnie 2% oraz 10–35% masowych tkaniny węglowej, korzystnie 20%.

Korzystnie jako żywicę polimerową stosuje się żywicę polimerową epoksydową: LG-112, Epidian 6, Epidian 635 lub Epidian 652.

Korzystnie domieszkowany polipirol stosuje się w postaci nanocząstek, mikrocząstek lub mikrowłókien, korzystnie nanocząstek polipirolu o rozmiarach od 20 do 80 nm domieszkowanych kwasem nieorganicznym lub organicznym.

Korzystnie jako domieszkę polipirolu stosuje się kwas solny, siarkowy(VI), nadchlorowy, kamforosulfonowy, dodecylosulfonowy, dodecylobenzenosulfonowy, etanodiowy, dihydroksybutanodiowy, 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy, p-toulenosulfowy lub kwas polimeryczny, sulfonowany polistyren.

Sposób wytwarzania organicznego kompozytu przewodzącego według wynalazku polega na tym, że 0,5–35% masowych domieszkowanego polipirolu o przewodnictwie w zakresie min. 20–80 S/cm miesza się z 28–63% masowych żywicy polimerowej i 12–27% masowych utwardzacza, gdzie stosunek wagowy żywicy polimerowej do utwardzacza wynosi od 1 : 1 do 2 : 1, a stosunek wagowy domieszkowanego polipirolu do sumarycznej zawartości żywicy i utwardzacza wynosi od 1 : 1 do 1 : 100, otrzymaną mieszaninę impregnuje się tkaniną węglową, która stanowi 10–35% masowych masy końcowego kompozytu, po czym odgazowuje i pozostawia do usieciowania w temperaturze pokojowej na okres co najmniej 12 godzin.

Korzystnie domieszkowany polipirol stosuje się w postaci nanocząstek, mikrocząstek lub mikrowłókien, korzystnie nanocząstek polipirolu o rozmiarach od 20 do 80 nm domieszkowanych kwasem nieorganicznym lub organicznym.

Korzystnie jako domieszkę polipirolu stosuje się kwas solny, siarkowy(VI), nadchlorowy, kamforosulfonowy, dodecylosulfonowy, dodecylobenzenosulfonowy, etanodiowy, dihydroksybutanodiowy, 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy, p-toulenosulfonowy lub kwas polimeryczny, sulfonowany polistyren.

Korzystnie jako żywicę polimerową stosuje się żywicę polimerową epoksydową: LG-112, Epidian 6, Epidian 635 lub Epidian 652.

Korzystnie jako utwardzacz stosuje się utwardzacz aminowy lub poliamidowy o obniżonej reaktywności: HG-2 lub IDA, lub ET, lub TFF, lub 635, lub PAC.

Zastosowanie organicznego kompozytu przewodzącego opisanego powyżej o zdolnościach ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne do wytwarzania elementów konstrukcyjnych, zwłaszcza do elementów kadłuba załogowych i bezzałogowych systemów lotniczych, w tym zdalnie sterowanych, a także etui zabezpieczających i urządzeń zabezpieczających karty płatnicze działające w technologiach RFID i NFC do płatności zbliżeniowych przed nieuprawnionym dostępem do danych karty.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest wysoka kompatybilność domieszkowanego polipirolu w stosunku do żywicy, która korzystnie wpływa na adhezję pomiędzy składnikami kompozytu, zapewniając jednocześnie prostotę i ekonomiczność metod przetwórstwa nie wymagających zaawansowanych technologii wytwarzania. Dzięki ściśle określonej kształtowi cząstek (mikrowłókna lub nanocząstki), istnieje możliwość dokładnego szacowania ich udziału objętościowego w laminacie z wykorzystaniem teorii perkolacji i odpowiednich algorytmów numerycznych, aby w rezultacie możliwe było uzyskanie kompozytu charakteryzującego się jednocześnie optymalnym przewodnictwem prądu elektrycznego oraz optymalnymi zdolnościami do ekranowania.

Cząstki domieszkowanego polipirolu razem z tkaniną węglową, cechującą się podwyższonym przewodnictwem elektrycznym, zastosowane jako wypełniacz stanowią siatkę ścieżek przewodzących dla prądu elektrycznego, zmieniając przewodnictwo kompozytu i zapewniając skuteczną absorpcję interferencji elektromagnetycznych.

Zastosowanie wzmocnienia z tkaniny węglowej stanowi zarazem środek wpływający na przewodnictwo prądu elektrycznego, jak i poprawiający właściwości mechaniczne kompozytu. Kompozyt według wynalazku posiada wszystkie zalety znanych kompozytów, a dzięki zawartości tkaniny węglowej w połączeniu z cząstkami domieszkowanymi polipirole, posiada wyższe, w stosunku do znanych kompozytów, przewodnictwo elektryczne rzędu 10^{-1} S/cm w temperaturze 25°C oraz wykazuje zdolność do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego w paśmie 30–60 MHz. Pasmo 30–60 MHz obejmuje początkowy zakres pasma fal ultrakrótkich, m.in. pasmo częstotliwości 50–52 MHz przeznaczone do łączności krótkofalowej. Tłumienie w zakresie pasma 30–60 MHz jest niejednorodne. W porównaniu do kompozytu o osnowie z żywicy polimerowej i umocnieniu z włókna węglowego, kompozyty zawierające polipirol charakteryzuje spadkiem amplitudy zmierzonego promieniowania elektromagnetycznego, będącego miarą jakości ekranowania elektromagnetycznego, z 26 dBuV/m do 8 dBuV/m przy częstotliwości 30 MHz oraz z 10,5 dBuV/m do 7 dBuV/m, oraz do 6 dBuV/m dla kompozytu zawierającego polipirol przy częstotliwości 52 MHz. Kompozyt zawierający polipirol jest jednorodny, nieprzezroczysty, koloru ciemnozielonego.

Przedmiot wynalazku objaśniono przykładem wykonania.

Przykład

5 g nanocząstek polipirolu /domieszkowanego kwasem solnym w trakcie syntezy w proporcjach 1 mol pirolu na 2 mole HCl mieszało z 135 g niskocząsteczkowej żywicy typu LG-112 i 60 g utwardzacza HG2. Czas życia mieszaniny wynosił 150 minut. Otrzymaną mieszaniną impregnowano kolejno warstwę tkaniny węglowej uzyskując w rezultacie laminat składający się z trzech warstw tkaniny. Przygotowana forma (element obudowy kadłuba bezzałogowego systemu lotniczego) została pokryta warstwą rozdzielającą, a następnie zalakierowana i wyłożona matami z zaimpregnowanej tkaniny węglowej. Ostatnia, trzecia warstwa tkaniny została pokryta mieszaniną żywicy. Całość odgazowano wykorzystując technologię worka próżniowego. W celu przyspieszenia sieciowania, całość pozostawiono w temperaturze 45°C przez 1 godzinę. Następnie formę pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godzin w celu dalszego usieciowania. Przewodnictwo laminatu wynosiło 0,21 S cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Organiczny kompozyt przewodzący **znamienny tym**, że składa się z 40–90% masowych żywicy polimerowej, korzystnie dla układu z polipirolem wynosi 78%, 0,5–35% masowych dyspergowanych w żywicy cząstek domieszkowanego polipirołu, korzystnie 2% oraz 10–35% masowych tkaniny węglowej, korzystnie 20%.
2. Organiczny kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę polimerową stosuje się żywicę polimerową epoksydową: LG-112, Epidian 6, Epidian 635 lub Epidian 652.
3. Organiczny kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że domieszkowany polipiroł stosuje się w postaci nanocząstek, mikrocząstek lub mikrowłókien, korzystnie nanocząstek polipirołu o rozmiarach od 20 do 80 nm domieszkowanych kwasem nieorganicznym lub organicznym.
4. Organiczny kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako domieszkę polipirołu stosuje się kwas solny, siarkowy(VI), nadchlorowy, kamforosulfonowy, dodecylosulfonowy, dodecylobenzenosulfonowy, etanodiowy, dihydroksybutanodiowy, 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy, p-toulenosulfowy lub kwas polimeryczny, sulfonowany polistyren.
5. Sposób wytwarzania organicznego kompozytu przewodzącego **znamienny tym**, że 0,5–35% masowych domieszkowanego polipirołu o przewodnictwie w zakresie min. 20–80 S/cm miesza się z 28–63% masowych żywicy polimerowej i 12–27% masowych utwardzacza, gdzie stosunek wagowy żywicy polimerowej do utwardzacza wynosi od 1 : 1 do 2 : 1, a stosunek wagowy domieszkowanego polipirołu do sumarycznej zawartości żywicy i utwardzacza wynosi od 1 : 1 do 1 : 100, otrzymaną mieszaninę impregnuje się tkaniną węglową, która stanowi 10–35% masowych masy końcowego kompozytu, po czym odgazowuje i pozostawia do usieciowania w temperaturze pokojowej na okres co najmniej 12 godzin.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że domieszkowany polipiroł stosuje się w postaci nanocząstek, mikrocząstek lub mikrowłókien, korzystnie nanocząstek polipirołu o rozmiarach od 20 do 80 nm domieszkowanych kwasem nieorganicznym lub organicznym.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako domieszkę polipirołu stosuje się kwas solny, siarkowy(VI), nadchlorowy, kamforosulfonowy, dodecylosulfonowy, dodecylobenzenosulfonowy, etanodiowy, dihydroksybutanodiowy, 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy, p-toulenosulfowy lub kwas polimeryczny, sulfonowany polistyren.
8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako żywicę polimerową stosuje się żywicę polimerową epoksydową: LG-112, Epidian 6, Epidian 635 lub Epidian 652.
9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako utwardzacz stosuje się utwardzacz aminowy lub poliamidowy o obniżonej reaktywności: HG-2 lub IDA, lub ET, lub TFF, lub 635, lub PAC.
10. Zastosowanie organicznego kompozytu przewodzącego o zdolnościach ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne w początkowym zakresie pasma fal ultrakrótkich (30–60 MHz) opisanego w zastrz. 1 i otrzymanego sposobem określonym w zastrz. 5 do wytwarzania elementów konstrukcyjnych, zwłaszcza do elementów kadłubów załogowych i bezzałogowych systemów lotniczych, w tym zdalnie sterowanych, a także etui zabezpieczających i urządzeń zabezpieczających karty płatnicze działające w technologiach RFID i NFC do płatności zbliżeniowych przed nieuprawnionym dostępem do danych karty.