

Sposób wytwarzania przewodzących nanorurkowych włókien tekstylnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przewodzących włókien tekstylnych z nanorurek węglowych (zwanymi włóknami nanorurkowymi), poprzez pokrywanie ich warstwą polimerów tekstylnych i formowanie ich w wybrane kształty.

Znane są materiały tekstylne zawierające elementy elektroniczne. Dziedzina projektowania i wytwarzania takich tekstyliów jest określana jako tekstronika. Jednym z elementów tekstyliów inteligentnych są elektryczne elementy przewodzące umieszczone w strukturze materiału.

Atrakcyjnym materiałem do zastosowań w tekstronice są włókna nanorurkowe. Włókna z nanorurek węglowych to nowe makroskopowe struktury o wyglądzie i giętkości zbliżonych do włókien bawełnianych, jednak znacząco różniące się właściwościami od wszystkich innych włókien tekstylnych, dzięki unikalnym właściwościom samych nanorurek, które charakteryzują się bardzo wysoką przewodnością elektryczną i wytrzymałością mechaniczną, przy jednoczesnej bardzo niskiej gęstości.

Przykładowo, włókna z nanorurek węglowych formowane w kształt sprężyny, do zastosowań w wyrobach tekstronicznych, są znane z publikacji Y. Shang, C. Hua, W. Xu i inni. *Meter-Long Spiral Carbon Nanotube Fibers Show Ultrauniformity and Flexibility*. *Nano Lett.*, **2016**, 16, 1768-1775. W tym raporcie włókna są formowane z filmów produkowanych metodą CVD (ang. *chemical vapor deposition*). Ich długość jest zatem ograniczona długością produkowanego filmu, w tym przypadku 3 m, co pozwala na uzyskanie 1 m skręconego włókna. Również ich przekrój poprzeczny nie może być dowolnie mały, dlatego są produkowane z grubych filmów, gdyż zbyt cienkie struktury uległyby zniszczeniu podczas skręcania. Bardzo ciasny splot włókien pozwala uzyskać struktury o wysokiej elastyczności, ale powoduje, że ulegają one samoczynnemu splątaniu. Ponadto włókna te nie są izolowane elektrycznie. Jest to jeden z głównych problemów związanych z wytwarzaniem przewodzących elektrycznie włókien, dedykowanych do zastosowań w tekstronice. Brak skutecznego odizolowania włókien od siebie nawzajem i od ciała użytkownika ogranicza możliwości ich rzeczywistych aplikacji.

Znane są superkondensatory oraz baterie litowo-jonowe, wytwarzane poprzez pokrywanie skręconych włókien nanorurkowych polimerem PVA. Tak jak w powyższym przykładzie są one produkowane z filmów o ograniczonej długości oraz dostatecznie dużym przekroju poprzecznym. Wedle raportu w czasie wydłużenia do 100% rezystancja takich

włókien wzrasta o ponad 30%, gdyż za każdym razem (niezależnie, czy jest pokryte polimerem czy nie) podczas rozciągania naprężana jest tu sama struktura włókna. Dodatkowo przedstawione pokrycia polimerowe nie służą jako izolacja elektryczna, gdyż mają być aktywnymi elementami baterii i superkondensatora. [Y. Zhang, W. Bai, X. Cheng i inni. *Flexible and Stretchable Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors Based on Electrically Conducting Carbon Nanotube Fiber Springs*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 14564-14568].

Znane są czyste włókna z nanorurek węglowych oraz włókna z nanorurek węglowych domieszkowane MnO_2 pokrywane warstwą polimeru KOH-PVA, w celu wytworzenia elastycznych superkondensatorów. Włókna są pokrywane polimerem w formie żelu metodą *dip-coating*. Elastyczność struktur jest zapewniona poprzez formowanie włókien pokrywanych polimerem [P. Xu, B. Wei, Z. Cao i inni. *Stretchable Wire-Shaped Asymmetric Supercapacitors Based on Pristine and MnO_2 Coated Carbon Nanotube Fibers*. *ACS Nano*, **2015**, 9 (6), 6088-6096].

Stosowana w cytowanych powyżej publikacjach metoda *dip-coating* nie pozwala kontrolować grubości nakładanej warstwy polimeru oraz skutkuje nieregularnym pokryciem. Te cechy powyższych włókien uniemożliwiają skuteczną integrację przewodów elektrycznych i urządzeń z produktami tekstylnymi. Warstwa izolująca powinna być estetyczna i regularna, przewidywalna w swoim kształcie i formie. Ponadto formowanie włókien nanorurkowych poprzez ich skręcanie (tak jak to zostało przedstawione w wyżej cytowanych publikacjach), powoduje wprowadzenie naprężeń, skutkujących samoczynnym splątaniem się włókna, co z pewnością utrudnia proces pokrywania ich warstwą izolacji. Ponadto w proponowanych rozwiązaniach zanurzane są zawsze dwa włókna, gdyż całość wynalazku ma mieć funkcję superkondensatorów lub baterii. Na koniec warto wspomnieć że właściwości izolujące PVA będą obniżone poprzez dodanie KOH.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2013045936 znane są włókna przewodzące prąd elektryczny zawierające nanorurki węglowe powleczone warstwą materiału izolacyjnego, który nie penetruje przewodzącego włókna lub przenika przez przewodzące włókno tylko na głębokość, która pozostawia ciągłą ścieżkę przewodzącą wzdłuż pozostałej części przewodzącego włókna. Materiał izolacyjny jest wybrany z szeroko zdefiniowanej grupy polimerów zawierającej, m.in. polietylen, silikon, polisiloksany, kauczuki, polichlorek winylu, polipropylen, polistyren, polioctan winylu, polimetylometakrylan, węglan bisfenolu A, polietylenoiminę, alkohol poliwinylowy, żywicę epoksydową, tlenek polietylenu. Materiał polimerowy nakłada się na włókna nanorurkowe w formie stopionej, a następnie chłodzi się

lub utwardza. Alternatywnie materiał izolacyjny można nanosić na przewodzące elektrycznie włókna z emulsji lub innej zawiesiny (na przykład zawiesiny koloidalnej) materiału izolacyjnego w wodzie. Przewodzące włókna nanorurkowe powlekane warstwą izolacyjną mają średnicę w zakresie od 1 μm do 10 μm . Korzystnie co najmniej jeden wymiar włókna jest większy niż 0,01 m, ale może być też większy niż 20 m. Ten wymiar jest długością włókna. Natomiast grubość warstwy materiału izolacyjnego nakładanego na włókno w wynalazku według WO2013045936 nie jest szczególnie ograniczona. Na przykład, warstwa może mieć grubość około 0,25 μm , do około 100 μm . Typowa grubość wynosi około 25 μm do 50 μm . Korzystnie powlekany przewodnik elektryczny jest elastyczny, na przykład taki, że można go łatwo manipulować do pożądanego kształtu, np. jako uzwojenie prądowe dla elektromagnesu, zasadniczo bez pęknięcia materiału izolacyjnego. Podczas procesu nanoszenia warstwy polimeru ważne jest zachowanie odpowiedniej lepkości płynnego materiału. Zazwyczaj materiał izolacyjny ma lepkość dynamiczną co najmniej 200 cP. Korzystnie włókno jest eksponowane na płynny materiał izolacyjny przed zestaleniem przez okres 5 minut lub mniej.

Problemem w przypadku włókien nanorurkowych jest to, że przy swojej bardzo wysokiej giętkości i wytrzymałości mechanicznej są jednocześnie mało odporne na wydłużanie. Włókna w zależności od średnicy zrywają się przy wydłużeniach zaledwie kilku procent i obszar wydłużeń plastycznych może zaczynać się nawet powyżej 2%. Jednocześnie, w związku z występującym w nich zjawiskiem piezorezystywności, nawet niewielkie wydłużenia elastyczne mogą powodować znaczące zmiany w rezystancji, co nie zawsze jest pożądane. Przykładowo, włókna z nanorurek węglowych izolowane pastą silikonową zgodnie z wynalazkiem według WO2013045936 przerywały się przy około 3%-owym wydłużeniu, podczas gdy cienka warstwa izolacji utrzymywała wydłużenie aż do uszkodzenia powyżej 200%.

Celem wynalazku było opracowanie metody teksturowania włókien nanorurkowych warstwą izolującą o regularnej powierzchni, bez utraty własności elektrycznych i mechanicznych modyfikowanych włókien, natomiast ze zwiększonym obszarem wydłużeń elastycznych. Warstwa ta powinna być możliwa do wytworzenia prostymi metodami, możliwymi do zastosowania w produkcji masowej. Celem poniższego wynalazku jest opracowanie takiej metody pokrywania włókien polimerem, żeby przewodność elektryczna pokrywanych włókien nanorurkowych nie uległa znaczącej zmianie. W opisie wynalazku nie określa się wartości przewodności otrzymanych włókien, ponieważ zależy ona od pierwotnych własności pokrywanych włókien nanorurkowych.

Sposób wytwarzania przewodzących włókien tekstylnych z nanorurek węglowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że proste włókna nanorurkowe o średnicy w zakresie 20 μm do 3 mm i dowolnej długości, pokrywa się termoplastycznym polimerem tekstylnym o grubości pokrycia co najmniej 20% średnicy włókna i nie więcej niż 500% średnicy włókna, po czym po zastygnięciu pokrycia polimerowego ponownie podgrzewa się włókno nanorurkowe z pokryciem polimerowym aż do uplastycznienia polimeru stanowiącego pokrycie, a następnie włókno formuje się w dowolny kształt wraz z pokryciem polimerowym i pozostawia do ponownego zastygnięcia.

Korzystnie stosuje się polimer wybrany z szeroko zdefiniowanej grupy polimerów tekstylnych termoplastycznych zawierającej, m.in. nylon, polietereftalan etylenu, poliamidy, poliestry, poliuretany, poliakrylonitryl. Zdefiniowana zgodnie z wynalazkiem grubość warstwy polimeru tekstylnego zapewnia jednoczesną izolację elektryczną włókna i jego kompatybilność z materiałami tekstylnymi. Grubość polimeru poniżej 20% nie pozwala na efektywne formowanie włókien, natomiast powyżej 500% ogranicza możliwości formowania małych kształtów.

Do pokrywania włókna nanorurkowego polimerem korzystnie stosuje się metodę ekstruzji polimeru termoplastycznego współosiowo z prowadzonym włóknem. Włókno przeprowadzone jest przez cylinder o odpowiedniej budowie zakończony dyszą o wybranej średnicy. W cylindrze uplastyczniany jest polimer, który następnie, po przejściu przez dyszę, osadza się na włóknie. Uplastycznienie jest możliwe dzięki grzałkom elektrycznym rozłożonym dookoła zbiornika z polimerem, co pozwala na jednorodne jego ogrzewanie i uplastycznianie. Możliwe jest też użycie roztworu polimeru np. w przypadku poliakrylonitrylu. Wtedy do wykonania pokrycia można użyć każdej innej metody, znanej przemysłowo, pozwalającej na wykonanie jednorodnych pokryć np. oblewania polimerem i szybkiego ogrzewania w celu zastygnięcia polimeru, czy też metody dip-coating, jednak w wersji zmodyfikowanej dla uzyskania równomiernych pokryć.

Szczegółowa metoda pokrywania włókna nanorurkowego jest ustalana w zależności od zastosowanego polimeru (polimer jest topiony lub rozpuszczany w rozpuszczalniku, dobiera się odpowiednią dla polimeru temperaturę procesu pokrywania oraz formowania), średnicy otoczki (decyduje średnica dyszy wykorzystanej do ekstruzji) i pożądanego kształtu formowanego włókna.

W sposobie według wynalazku można stosować włókna nanorurkowe produkowane dowolną metodą, np. CVD ze swobodnym katalizatorem (Li, Y.-L., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition

Synthesis. *Science* **304**, 276–278 (2004) albo koagulowane z ciekłych kryształów w superkwasach (N. Behabtu *et al.*, ‘Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity’, *Science*, vol. 339, no. 6116, pp. 182–186, Jan. 2013).

Sposobem według wynalazku uzyskuje się proste włókno z jednorodnym pokryciem polimerowym, a następnie, po ponownym uplastycznieniu polimeru stanowiącego pokrycie, nadaje się włóknom ostateczny kształt. W wyniku ponownego zastygnięcia polimeru uzyskuje się włókno nanorurkowe o dowolnym, utrwalonym kształcie, np. sprężyny, fali czy piły. Odpowiedni jest każdy kształt, pozwalający na uzyskanie odpowiednio dużego zakresu odkształceń sprężystych struktury. W odróżnieniu od włókien z cytowanych wcześniej publikacji, elastyczność zmodyfikowanego włókna nie zależy od elastyczności rdzenia przewodzącego, lecz jest uzyskiwana w procesie teksturowania, poprzez formowanie polimerowej otoczki, dzięki czemu metoda pozwala na uzyskiwanie dowolnych kształtów włókien elastycznych.

Zakres odkształcenia badanych włókien jest zależny od uformowanego kształtu. W pierwszej fazie odkształcenia dochodzi do elastycznego odkształcenia polimeru, a przez to całej struktury. W drugiej fazie zachodzi plastyczne odkształcenie polimerowej otoczki, przez co struktura po zdjęciu siły nie wraca do pierwotnego kształtu np. w sprężynie zwiększa się odstęp między splotami. Odkształcenia teksturowanego włókna w fazie elastycznej nie powodują odkształcenia samego włókna, gdyż wynikają one z odkształceń polimeru. W tym obszarze nie obserwuje się zauważalnych zmian rezystancji włókna. Dopiero po odkształceniu plastycznym dochodzi do znaczącego naciągnięcia samego włókna, które będzie powodowało zmiany rezystancji. Jednak wydłużenia potrzebne do osiągnięcia tego stanu są znaczące. Dokładny zakres wydłużeń elastycznych i plastycznych będzie bardzo zależał od kształtu fakturowania i rozmiaru fakturowania. Niezależnie od kształtu każda fakturowana w ten sposób struktura łatwo osiąga wydłużenia elastyczne i plastyczne polimeru w dziesiątkach i setkach procent zanim zostanie naciągnięte samo włókno, przez co zacznie zmieniać się jego rezystancja powodując zmiany parametrów przewodnictwa i zwiększone straty ciepłe, a w ekstremalnych przypadkach zerwanie włókna.

Pokrywanie włókien nanorurkowych zgodnie z wynalazkiem pozwala także uniknąć niepotrzebnych naprężeń wprowadzanych poprzez ciasne skręcanie włókien nanorurkowych oraz pozwala na uzyskanie włókien elastycznych o dowolnej grubości.

Włókna otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w podgrzewanych materiałach tekstylnych, w których same nici są zasilane i stanowią grzałki. Wyższa rozciągliwość włókien pozwala na znaczące poszerzenie grupy materiałów

tekstylnych wykorzystywanych w tekstronice o materiały bardziej elastyczne. Dotychczas znane włókna nanorurkowe o niskiej elastyczności zastosowane jako grzałki powodowałyby efekt silniejszego nagrzewania materiału w czasie rozciągania.

Sposób według wynalazku nie wymaga skomplikowanych procesów produkcyjnych i jest łatwy w przystosowaniu do masowej produkcji. Metoda modyfikacji włókien nie wpływa na własności elektryczne włókien przewodzących, pozwala więc w pełni wykorzystać własności elektryczne włókien z nanorurek węglowych, bez potrzeby ich domieszkowania. Nie wyklucza to jednak możliwości wykorzystania włókien domieszkowanych. Przedstawiona metoda umożliwia także barwienie włókien. Proponowany sposób formowania włókien pozwala na uzyskanie struktur elastycznych o dowolnej długości i średnicy.

Na rysunku przedstawiono:

Fig. 1 - zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) włókien nanorurkowych pokrytych a) politereftalanem etylenu oraz b) poliamidem (nylon).

Fig. 2:

- a) włókno otrzymane metodą CVD, o średnicy czystego włókna 0,35 mm, z otoczką z nylonu o średnicy 0,6 mm, w kształcie sprężyny,
- b) włókno otrzymane metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy czystego włókna 0,125 mm, z otoczką z politereftalanu etylenu o średnicy 0,35 mm, w kształcie fali,
- c) włókno otrzymane metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy czystego włókna 0,125 mm, z otoczką z poliakrylonitrylu o średnicy 0,35 mm, w kształcie dowolnym,
- d) włókno otrzymane metodą CVD, o średnicy czystego włókna 0,35 mm, z otoczką z nylonu o średnicy 0,4 mm, w kształcie sprężyny,
- e) włókno otrzymane metodą CVD o średnicy czystego włókna 0,35 mm, z otoczką z nylonu o średnicy 0,6 mm, w kształcie sprężyny,
- f) włókno otrzymane metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy czystego włókna 0,125 mm, z otoczką z poliakrylonitrylu o średnicy 0,95, w kształcie sprężyny.

Fig. 3 - odkształcenie elastyczne i plastyczne sprężyny wykonanej z włókna 0,125 mm pokrytego otoczką o grubości 100% średnicy włókna wykonaną z poliakrylonitrylu.

Fig. 4 - sprężyny wykonane z włókna nanorurkowego pokazanego na Fig. 2d: a) przed odkształceniem plastycznym, b) po odkształceniu plastycznym.

Fig. 5 - zmiany rezystancji podczas rozciągania do 500% początkowej długości włókien otrzymanych metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy 0,125 mm, pokrytych otoczkami z poliakrylonitrylu i politereftalanu etylenu o grubości 100% średnicy włókien.

Fig. 6 - włókna otrzymane metodą CVD a) o średnicy 0,2 mm, z otoczką z nylonu o średnicy 0,3 mm, d) włókno z Fig. 2d, g) włókno z Fig. 2e; a), d), g) początkowa długość fakturowanego włókna dla sprężyn o średnicy kolejno 1 mm, 2 mm, 5 mm, b), e), h) zakres elastyczny kształtu sprężyny dla sprężyn o średnicy kolejno 1 mm, 2 mm, 5 mm, c), f), i) zakres nieelastyczny fakturowania, niepowodujący zmian parametrów elektrycznych rdzenia nanorurkowego dla sprężyn o średnicy kolejno 1 mm, 2 mm, 5 mm.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1.

Włókno nanorurkowe uzyskane metodą CVD, o średnicy 0,35 mm, pokryte warstwą nylonu. Średnica włókna z pokryciem wynosiła 0,6 mm. Do pokrywania włókna nanorurkowego polimerem zastosowano metodę ekstruzji polimeru termoplastycznego współosiowo z prowadzonym włóknom. Włókno przeprowadzono przez cylinder zakończony dyszą o średnicy 0,8 mm. (Wynikowa średnica pokrycia jest zawsze nieco mniejsza niż średnica zastosowanej dyszy z powodu kontrakcji materiału polimerowego.) W cylindrze uplastyczniono nylon przez podgrzanie do temperatury topnienia (około 200 °C), który po przejściu przez dyszę osadził się na włóknie. Warstwa polimerowa zastyga na wolnym powietrzu w ciągu kilku sekund. Następnie pokryte włókno uformowano w kształt sprężyny poprzez owinięcie wokół szklanej rurki i zamocowanie końców, aby uniknąć rozwinięcia podczas podgrzewania. Włókno podgrzewano w temperaturze około 150 °C przez około 15 minut. Po przestudzeniu przez kilka minut, ze szklanej rurki zdjęto włókno uformowane w kształt sprężyny. Otrzymane włókno pokazano na Fig. 2a.

Przykład 2.

Włókno nanorurkowe uzyskane metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy 0,125 mm, pokryte warstwą politereftalanu etylenu. Średnica włókna z pokryciem wynosiła 0,35 mm. Proces pokrywania włókna nanorurkowego polimerem przebiegał tak samo jak w Przykładzie 1, z wyjątkiem następujących parametrów: średnica dyszy wynosiła 0,4 mm, a temperatura topnienia polimeru 260 °C. Włókno uformowano w kształt fali na formie w postaci paska taśmy metalowej, podczas kształtowania próbkę rozgrzano do temperatury około 200 °C. Otrzymane włókno pokazano na Fig. 2b.

Przykład 3.

Włókno nanorurkowe uzyskane metodą koagulacji z superkwasów, o średnicy 0,125 mm, pokryte warstwą poliakrylonitrylu. Średnica włókna z pokryciem wynosiła 0,35 mm. Do pokrywania włókna nanorurkowego polimerem zastosowano metodę ekstruzji polimeru

dostarczonego w formie roztworu w dymetyloformamidzie (DMF). Proces pokrywania włókna nanorurkowego polimerem przebiegał tak samo jak w Przykładzie 1, z wyjątkiem następujących parametrów: średnica dyszy wynosiła 0,4 mm, temperatura w której utrzymywany był polimer wynosiła 40 °C, włókno uformowano w sposób dowolny, włókno w zastygniętej otoczce podgrzano do temperatury około 200 °C. Otrzymane włókno pokazano na Fig. 2c.

Przykład 4.

Włókna wytworzone zgodnie z Przykładami 1, 2 i 3 rozciągano w celu zbadania granicy odkształceń elastycznych. Po przekroczeniu tej granicy zachodzi plastyczne odkształcenie polimerowej otoczki, przez co struktura po zdjęciu siły nie wraca do pierwotnego kształtu. Włókna o średnicy 0,2 mm, a z otoczką z nylonu o średnicy 0,3 mm, oraz włókna o średnicy 0,35 mm, a z otoczką z nylonu o średnicy 0,6 mm, otrzymane zgodnie z Przykładem 1, uformowano w sprężyny o średnicach odpowiednio 1 mm, 2 mm, 5 mm i poddano rozciąganiu do osiągnięcia odkształceń plastycznych. Włókna w fazach odkształceń elastycznych i plastycznych są pokazane na Fig. 6.

Włókna o średnicy 0,125 mm pokryte otoczką o grubości 100% średnicy włókna wykonaną z poliakrylonitrylu (Przykład 3) oraz politereftalanu etylenu (Przykład 2) rozciągano stopniowo do 500% początkowej długości, wykonując kilka pomiarów rezystancji dla różnych wartości wydłużenia włókien. Pomiarów rezystancji dokonano metodą dwupunktową za pomocą multimetru laboratoryjnego. W celu wykonania pomiarów rezystancji zdjęto warstwę polimeru z niewielkich fragmentów na końcach włókna, aby przewodzące włókno nanorurkowe przymocować za pomocą pasty srebrowej do szklanego lub papierowego podłoża. Tak wykonane kontakty z pasty srebrowej wymagają suszenia w temperaturze pokojowej przez około dobę. Wyniki pomiarów rezystancji dla przykładowych włókien zilustrowano na Fig. 5. Wykazano, że rozciąganie nie zmienia znacząco rezystancji uformowanych włókien.

W Tabeli 1 i na Fig. 6 pokazano różnice w wydłużeniu elastycznym i plastycznym tych sprężyn. Jak widać z tabeli zakres elastycznych odkształceń zmienia się od 100% dla 1mm średnicy sprężyny do 900% dla 5mm średnicy sprężyny i odpowiednio 300% i 3000% dla odkształceń plastycznych.

Tabela 1. Parametry elastyczności dla fakturowanego włókna z nanorurek węglowych

	Średnica sprężyny 1mm	Średnica sprężyny 2mm	Średnica sprężyny 5mm
Elastyczny zakres odkształcenia sprężyny [% długości początkowej]	100%	300%	900%
Nieelastyczny zakres odkształcenia sprężyny [% długości początkowej]	300%	900%	~3000%