

Inovacije u električno i toplinski vodljivoj plastici*

Pripremila: Jelena PILIPOVIĆ

Innovation in the electrically conductive polymers

The global market for electrically conductive polymers was at \$2.2 billion in 2012 and forecast to grow to \$3.4 billion by 2017 for a compound annual growth rate of 6.1 percent. Inherently conductive polymers (ICPs), still considered an "emerging" market, are expected to grow to 23 percent of the electrically conductive polymers market by 2017 for a compound annual growth rate of 16.4 percent versus 5.9 percent for conductive filled plastics. Electrically conductive plastic got its industrial start by playing an important role in providing low-cost protection against electrostatic discharge (ESD) or electromagnetic interference (EMI) in electronic devices.

Danas se provode brojna istraživanja na području vodljive plastike. To uključuje istraživanja osnovnog materijala, smole, ali i raznih vodljivih dodataka te njihove prerade u gotove proizvode. Vodljivi i antistatički dodatci za vodljivu plastiku imaju važnu ulogu u razvoju elektroničkog uređaja pružajući jeftinu zaštitu od elektrostatičkog pražnjenja (ESD) te zaštitu od elektromagnetskih ili radiofrekvencijskih smetnji (EMI/RFI). Većina plastike ima veoma visoku postojanost na električni otpor, veći od 10^{15} W, što je čini izvrsnim izolacijskim materijalom. Plastika, međutim, može biti smiješana s vodljivim modifikatorima, čime mijenja inherentni otpor. Elektrovodljive smjese napravljene od smole i modificirane vodljivim dodacima uključuju: na bazi ugljika (prah i vlakna); na bazi metala (tvari i premaze); sve plastične materijale (inherentno vodljivu plastiku ili intrinzično vodljivu plastiku (ICP)). Mijenjanjem udjela i vrste vodljivih dodataka, u plastici se može kontrolirati stupanj električnog otpora. Ali upotreba punila za postizanje vodljivosti često može ugroziti sam postupak, uporabna svojstva, masu proizvoda i ekonomičnost. Opterećenje vodljivih punila za više od 50 % po volumenu, koje je potrebno kako bi se postigla željena vodljivost, ozbiljno može narušiti mehanička svojstva. Pri graničnim koncentracijama, jedinstvenima za svaku kombinaciju vodljivih dodataka i smole, električni otpor kroz plastiku snizi se dovoljno da omogućiti kretanje elektrona. Povišenjem sadržaja do-

dataka smanjuje se unutarnja udaljenost među česticama. Granica opterećenja naglo opada s povećanjem omjera duljine/širine čestica punila zato što duže čestice obuhvaćaju veću udaljenost vodljivog puta. Na kritičnoj udaljenosti električni otpor naglo se snizi i elektroni se brže kreću. Koncentrati i spojevi temeljeni na čađi, koji nude izvrstan omjer cijene i svojstava, i dalje čine najveći dio vodljive plastike. Posebna vodljiva čađa, kojom se osigurava električna vodljivost i sprečavaju rizici od elektrostatičkog pražnjenja, primjenjuje se u poluvodljivim kabelima, sustavima goriva u automobilima, elektronicima te dijelovima koji se upotrebljavaju u industriji na mjestima gdje postoji rizik od eksplozije. Razvoj novih vodljivih polimera pokazat će dodatnu vrijednost plastike.

Tvrtka *Carbodeon* komercijalizirala je punilo s nanostaklenim česticama koje poboljšavaju vodljivost toplinski vodljivih polimera za 25 %, čime se pruža znatan porast uporabljivosti, i to za plastiku u proizvodnji elektronike i svjetlosnih dioda (LED).

Toplinska provodnost alifatskog poliamida (PA66) prosječno je povišena za 25 % u svim ravninama u odnosu na alifatski poliamid (PA66) napunjen s 45 % borova nitrida. Upotrebljava se oko 44,9 % mase borova nitrida i 0,1 % nanostaklenog praha *uDiamond*.

Povišenje toplinske provodnosti postignuto je bez utjecaja na električnu izolaciju ili druga mehanička svojstva materijala. Takva poboljšanja uporabljivosti postižu ekstremno visoku toplinsku provodnost staklenih čestica, na oko 2 000 W/mK. Pri tome je bitno paziti na površinu staklenih čestica i proces miješanja kako bi se razvio nanokompozit u kojem su staklene čestice dobro povezane s plastičnom matricom. Aktivna površina svojstvena eksplozivno sintetiziranim nanostaklenim česticama predstavlja teškoću u primjeni tih čestica veličine 4 – 6 nm jer ih čini sklonijima aglomeraciji. To je spriječeno tako da se čestice rasprše i postanu integrirane u materijale, posebno plastične.

Sljedeća istraživanja na području vodljivih polimernih materijala su sa *Sveučilišta King's College* iz Londona, koje je u suradnji sa *Sveučilištem Texas A & M*, *Sveučilištem Queen* iz Belfasta i *Sveučilištem Massachusetts-Lowell* razvilo novi materijal koji poboljšava sliku medicinskog ultrazvuka. Taj materijal ne podliježe ograničenjima konvencionalne ultrazvučne metode, prije svega zato što pretvara ultrazvučne valove u optičke signale, a ne u električne. Optička obra-

da signala ne ograničava propusnost ili osjetljivost sonde. Bez smanjenja osjetljivosti može se raditi u području od 0 do 150 MHz, dok pri trenutnoj metodi ispitivanja obično znatno opada osjetljivost pri frekvenciji od oko 50 MHz. Veća osjetljivost omogućuje da se vidi dublje u tkivo, što znači da se vidi mnogo više detalja nego što je trenutačno moguće. Taj metamaterijal sastoji se od polipirola, vodljive plastike pomiješane sa zlatnim nanošipkama, općenito dostupnima u promjeru od 10 do 50 nm. Optički signal šalje se u materijal, gdje stupa u interakciju s njim te se promijeni dolaznim ultrazvučnim valovima prije prolaska kroz materijal. Uređaj za otkrivanje zatim čita promijenjen optički signal analizirajući promjene u svojim optičkim svojstvima i time se dobije slika visoke rezolucije.

Sustavi goriva

Zbog sigurnosnih razloga raste potražnja za vodljivim sustavima goriva u automobilima. Protok ugljikovodika i drugih nepolarnih kapljevin preko plastičnih dijelova može izazvati podizanje statičkog elektriciteta. Svaka iskra zbog nagloga električnog pražnjenja u sustavima goriva može izazvati efekt eksplozije. Vodljivost eliminira podizanje statičkoga električnog naboja tako da raspršuje električni naboj izbjegavajući time opasnost od zapaljenja goriva.

Na tržištu postoje nove generacije višeslojnih sustava cijevi za sustave goriva pod nazivom *Ecobesta-9T*. Taj višeslojni sustav cijevi, čiji je vanjski sloj načinjen od *Ubesta PA12* (poliamid na osnovi dodekanske kiseline), srednji sloj od neprovodljivog poliamida *PA 9T* te unutarnji sloj od posebno razvijenoga vodljivog poliamida *PA 9T*, daje izvrsnu vodljivost i neznatno izlučivanje monomera/oligomera, uz bolji omjer cijene i izvedbe. Provodljiv materijal od čađe, *PA 9T*, može se lagano preradivati ekstrudiranjem, ima odlična mehanička svojstva, manju propusnost benzina, posebno onoga s niskom bazom alkohola te izvrsnu postojanost na kemikalije pri dodiru s gorivom i nižim izlučivanjem monomera/oligomera kako bi se spriječili rizici i problemi od začepljenja u mlaznicama za gorivo.

Također, kako bi se smanjio utjecaj automobila na okoliš te s obzirom na stroge propise o emisiji, sustavi goriva moraju biti opremljeni barijernim materijalima kako bi se smanjila propusnost goriva. Takvu barijeru daje sustav *Sunbesta – ZV*, koji se sastoji od vanjskog sloja *Ubesta PA 12* i unutarnjeg sloja *Genestar PA 9T*.

* exclusive.multibriefs.com/content/electrically-and-thermally-conductive-material-process-innovations/engineering, 01/2016 i 02/2016.

Sigurnost novčanica

Daljnja istraživanja vodljivih polimera provode se u razvoju sigurnosti novčanica. Integracija memorije na novčanicama smišljena je kako bi se pokazala izvedivost izrade aktivne elektroničke sigurnosti kao što su radiofrekvencijske identifikacijske oznake na novčanicama. U teoriji takve oznake trebale bi biti sredstvo za praćenje novca. Istraživači sa Sveučilišta King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) Functional Nanomaterials and Devices Laboratory, iz Saudijske Arabije, na novčanici su razvili feroelektrični memorijski uređaj od nehlapljive plastike (slika 1). Feroelektrična memorija je vrsta tiskane memorije koja se oslanja na feroelektričnu plastiku kao aktivni element između elektroda. Da bi memorijski uređaj na novčanicama djelovao, svi aktivni slojevi uređaja moraju biti fleksibilni, transparentni, jeftini, robustni i sposobni biti nanoseni pri niskim temperaturama. Glavni je problem gruba vlaknasta površina novčanice, koja zahtijeva kemijsko-mehaničku obradu poliranjem (planarizaciju) kako bi površina bila prikladna za elektrode i aktivno uklanjanje sloja. Taj je problem riješen dodavanjem glatkog sloja PDMS-a (poli(dimetil-siloksana)), koji osim što djeluje kao sloj za izgladivanje, osigurava i prijanjanje i izolaciju za navedeni uređaj. Sloj PDMS-a prodire duboko u vlakna supstrata, odnosno u novčanicu, čime se osigurava snažna adhezija bez kemijskih veza. Kemijskim dodavanjem elektrode plastici njezina se električna vodljivost znatno povisuje, čime se poboljšavaju performanse plastične feroelektrične memorije u usporedbi s metalnim elektrodama. Kako bi se

osiguralo prijanjanje visoko vodljivih plastičnih elektroda na bazi vode na hidrofobni planarizacijski sloj, istraživači su s pomoću laganog procesa djelovanja plazme modificirali površinu planarizacijskog sloja i time promijenili svojstva površine bez gubljenja glatkoće. Memorijski uređaji pokazuju izvrsne karakteristike uz nizak operativni napon, visoku mobilnost i veliku memoriju s odličnim karakteristikama spremanja podataka. Osim za sprječavanje krivotvorenja novčanica, takva memorija može naći primjenu u jeftinim jednokratnim sensorima i radiofrekvencijskim identifikacijskim oznakama korisnima za praćenje i prijevoz robe, kontrolom inventara i sigurnosti vozila.



SLIKA 1 – Memorijski uređaj na novčanici

Navoji sučelja računala od ugljika

Treba spomenuti i navoj sučelja računala od ugljika. Znanstvenici tragaju za dugotrajnijim usadivim neuronskim elektrodama potrebnima za poboljšanje sučelja računala ključnoga za neuroznanost, uključujući proteze za kontroliranje mozga koje bi, primjerice, omogućavale paraplegičarima kontrolu robotskih udova ili upravljanje računalnim mišem. Bitan je problem razvoj mikroelektroda koje godinama snimaju neuronske aktivnosti istih neurona, s visokom točnošću i pouzdanosti. Istraživači sa Sveučilišta u Pittsburghu razvili su ekstremno tanke ispre-

dene elektrode od samo jednoga ugljikova vlakna koje mogu snimati neurone u živim životinjama. Nečujno neuronsko sučelje, koje ima potencijal trajati do 70 godina, izrađeno je od ugljikova vlakna obloženoga kemikalijama kako bi bilo postojano na bjelančevine u mozgu. Novi mikronavoj elektrode, u promjeru oko 0,007 mm, konstruiran je tako da pokupi signale iz jednog neurona. Ta je elektroda oko 100 puta tanja od konvencionalne metalne elektrode naveliko upotrebljavane za proučavanje mozga životinja. Konvencionalne elektrode, krute i velike u usporedbi s neuronima, napada imunosti sustav te zaustavljaju snimanje nakon nekoliko godina, kad ožiljak tkiva zaraste oko njih. Ekstremno tanke elektrode izazivaju mnogo manju kroničnu reakciju tkiva te stoga ne postoji problem zarastanja tkiva oko njih. Novo neuronsko sučelje sastoji se od jednostruke jezgre vlakna ugljika obložene s 800 nm poli(ρ -ksilena) 6 A dielektričnom plastikom koja djeluje kao dielektrična barijera za blokiranje signala iz susjednih neurona. 50 nm debela vodljiva podloga sloja poli(ρ -ksilen-4-metil-2-bromoizobutirata) na vrhu navoja dotiče površinu jednog neurona te sakuplja svoje signale (slika 2).



SLIKA 2 – Biointegrirano optoelektrično neuronsko sučelje (neuronska mreža u mozgu (lijevo), jednostruka elektroda od ugljikovih vlakana (u sredini) i demonstracija savojne čvrstoće mikronavoja elektrode (desno) koja može izdržati znatno savijanje u petlju bez lomljenja)

Dobra zelena ideja

Biljke + ugljikov dioksid = plastika? **

Privredila: Đurđica ŠPANIČEK

Good green idea

Plants + carbon dioxide = plastics?

Scientists at Stanford University in California have developed a novel way of producing plastics using CO₂ and inedible plant materials such as grasses and agricultural waste. A promising alternative for PET is made from ethylene glycol and 2-5-furandicarboxylic acid and it is called polyethylene furandicarboxylate, PEF.

Znanstvenici sa Sveučilišta Stanford u Kaliforniji razvili su novi postupak proizvodnje plastike koristeći se CO₂ i nejestivim biljnim sirovinama kao što su trave i agrikulturni otpad.

Rezultate istraživanja objavili su u časopisu *Nature* tvrdeći da novi postupak omogućuje alternativu pravljenju plastičnih boca i ostale ambalaže uz manju emisiju ugljika. Prema riječima Matthewa Kanana, docenta kemije, njihov je cilj zamijeniti fosilnu plastiku onom načinjenom od CO₂. Ako je to moguće bez korištenja neobnovljivih izvora energije, to je bitno smanjenje traga ugljika pri proizvodnji plastike. Danas je velik dio plastične ambalaže načinjen od poli(etilen-tereftalata) (PET). Diljem svijeta potroši se oko 50 milijuna tona PET-a svake godine za proizvode kao što su tkanina, elektronika, oporabljivi plastični kontejneri za pića i proizvodi za osobnu higijenu.

PET se proizvodi od dvije komponente: tereftalne kiseline i etilenglikola, koji se prave od nafte i prirodnog plina. Pri proizvodnji PET-a dolazi do stvaranja znatnih količina CO₂, stakleničkog plina koji pridonosi globalnom zatopljenju. *Uporaba fosilnih sirovina u kombinaciji s potrebnom energijom za proizvodnju PET-a generira više od četiri tone CO₂ za svaku tonu proizvedenog PET-a.*

Zato su se Kanan i njegovi suradnici usredotočili na proizvodnju obećavajućega zamjenskog materijala poli(etilen-furandikarboksilata) (PEF), koji se proizvodi od etilenglikola i 2-5-furandikarboksilne kiseline (FDCA).

** Plasticsinsight, eppmnewsletter@dynamail.co.uk