

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236619**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425292**

(51) Int.Cl.
D01F 8/04 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **20.04.2018**

(54) **Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną
zwłaszcza do produkcji nanogeneratorów oraz sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.10.2019 BUP 22/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA,
Bielsko-Biała, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARCIN JESIONEK, Katowice, PL
MARIAN NOWAK, Katowice, PL
WŁODZIMIERZ BINIAŚ,
Czechowice-Dziedzice, PL
DOROTA BINIAŚ, Czechowice-Dziedzice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Katarzyna Borkowy

PL 236619 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną zwłaszcza do produkcji nanogeneratorów oraz sposób ich wytwarzania.

Włókna kompozytowe według wynalazku mają zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, w tym w przemyśle wysokich technologii.

Pojęcie nanogeneratora zostało zaproponowane pierwszy raz w 2006 roku przez Z.L. Wang i S.J. Hui, [Z.L. Wang, S.J.] Hui Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, *Science*, 312 (2006), pp. 242–246]. Przekształcanie energii mechanicznej na energię elektryczną w tego typu nanogeneratorach jest przedstawione w amerykańskich opisach patentowych: US7705523 B2, US8039834 B2, WO2007076254 A2, gdzie jest to możliwe dzięki zastosowaniu nanodrutów ZnO charakteryzujących się własnościami piezoelektrycznymi oraz półprzewodnikowymi. Tlenek cynku jest najczęściej stosowanym materiałem piezoelektrycznym do budowy nanogeneratorów ze względu na możliwość otrzymywania w prosty sposób nanostruktur ZnO (nanodrut, nanopręty) przy zastosowaniu metod niskich temperatur, w przeciwieństwie do wielu ferroelektryków, które wymagają przetwarzania w wysokiej temperaturze [J. Briscoe, S. Dunn, Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters, *Nano Energy*, 14 (2015), pp. 15–29]. Ponadto do produkcji nanogeneratorów stosuje się nanopręty azotku glinu (AlN) oraz cyrkonianu-tytanianu ołowiu (PZT) przedstawione w amerykański ni opisie patentowym US20090309458 A1.

Innym typem opracowanych; nanogeneratorów są układy zawierające warstwę piezoelektrycznych nanowłókien polimerowych PVDF otrzymywanych przy zastosowaniu procesu elektroprzędzenia, których budowę przedstawiono w opisach: US8680751 B2, WO2013082571 A1, natomiast proces wytwarzania nanowłókien polimerowych opisano w publikacjach [C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y. K. Fuhy, L. Lin, Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency, *Nano letters* 10 (2010), pp. 726–731, J. Pu, X. Yan, Y. Jiang, C. Chang, L. Lin, Piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers, *Sensors and Actuators A: Physical* 164 (2010), pp. 131–136].

Stwierdzono nieoczekiwanie, że stosując metodę wytwarzania włókien ze stopu ze specjalnie przygotowanego granulatu zawierającego nanodrut z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków oraz PVDF (polifluorowinyліден) w odpowiednich proporcjach możliwe jest otrzymywanie włókien kompozytowych o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną.

Ponadto stwierdzono, że parametry procesu wytwarzania włókien kompozytowych oraz udział masowy z nanodrutów w atomów z grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości elektrycznych, wytwarzanych włókien kompozytowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania włókien kompozytowych o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków.

Cel ten osiągnięto poprzez wytworzenie włókien kompozytowych o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów jodosiarczku antymonu lub jodoselenku bizmutu poprzez dodanie do rozpuszczalnika odpowiednich nanodrutów o odpowiednim stężeniu masowym w stosunku do masy końcowej materiału kompozytowego, a następnie po mechanicznym mieszaniu przez odpowiedni czas w odpowiedniej temperaturze, otrzymaną mieszaninę wysuszono w odpowiedniej temperaturze i tak uzyskany granulat wsypało do lejki wylączarki. Materiał wytłoczono w odpowiedniej temperaturze i pod odpowiednim ciśnieniem przez dyszę o odpowiednio wybranej średnicy, a monofilament odbierano z dobraną prędkością za pomocą układu odbioru na szpule.

Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów według wynalazku charakteryzują się tym, że osnowę stanowi polimer polifluorowinyліден PVDF lub polimer termoplastyczny o stężeniu masowym 99,5% do 15%, natomiast fazę nanokrystaliczną stanowią nanodrut z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków o stężeniu masowym od 0,5% do 85% i średnicy do 500 nm oraz długości do 3 μm .

Sposób; wytwarzania włókien kompozytowych o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną (według wynalazku w postaci nanodrutów według wynalazku, polega na tym, że do rozpuszczalnika dodaje się nanodrut z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków o stężeniu masowym od 0,5% do 85% w stosunku do masy końcowej materiału kompozytowego, granulatu polifluorowinyліден PVDF lub polimer termoplastyczny w ilości od 99,5% do 15%, następnie poddaje się mechanicznemu mieszaniu mieszadłem mechanicznym w czasie od 30 do 120 minut w temperaturze od 20°C do 200°C

do uzyskania sypkiego granulatu polifluorowinylidenu PVDF lub polimeru termoplastycznego wraz z powierzchniowo osadzonymi nanodrutami rozpuszczonymi w polimerze, po czym mieszaninę suszy się w temperaturze od 120°C do 220°C do usunięcia rozpuszczalnika, a tak uzyskany granulát wsypuje się do leja, wytłacza się w temperaturze od 70°C do 250°C i pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 2 MPa przez dyszę o średnicy od 0,25÷1,0 mm, a monofilament odbiera się z prędkością od 10÷2000 m/min za pomocą układu odbioru na szpule.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się dimetyloformamid.

Korzystnie jako nanodrutu z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków stosuje się jodosiarczki antymonu lub jodosiarczki bizmutu lub jodoselenki antymonu lub jodoselenki bizmutu lub jodosiarczko-selenki antymonu lub jodosiarczko-selenki bizmutu.

Korzystnie nanodrutu z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków są zdomieszkowane chlorem od 5% do 20% molowych jodu.

Korzystnie jako polimer termoplastyczny stosuje się poliolefiny lub ich mieszanki lub poliestry lub poliamidy lub polietery lub polimery halogenopochodne lub polimery winylowe lub kopolimery akrylowe lub elastomery termoplastyczne.

Zaletą rozwiązania według wynalazku są włókna kompozytowe charakteryzujące się właściwościami piezoelektrycznymi, w zależności od zastosowanej fazy nanokrystalicznej oraz stężenia masowego lejącej fazy, który stanowi materiał półprzewodnikowy lub dielektryczny o wartości przerwy energetycznej w przedziale 1,8÷5 eV.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie włókien kompozytowych polimer termoplastyczny /nanodrutu SbSI oraz polimer termoplastyczny/nanodrutu SbSeI i inne z tej grupy pierwiastków. Tak otrzymane włókna kompozytowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami piezoelektrycznymi oraz zmienną przewodnością prądu elektrycznego (materiał półprzewodnikowy lub dielektryczny), dzięki czemu posiadają szerokie spektrum aplikacyjne w dziedzinie przemysłu wysokich technologii ze szczególnym uwzględnieniem przemysłu elektronicznego tzn. do budowy nanogeneratorów lub czujników posiadających wysoką skuteczność przekształcania energii mechanicznej na energię elektryczną.

Przedmiot wynalazku objaśniono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Materiał włóknotwórczy według wynalazku zawiera osnowę, którą stanowi polimer polifluorowinylidenu PVDF, natomiast fazę nanokrystaliczną stanowią nanodrutu z SbSI o stężeniu masowym 15% oraz o średnicy do 500 nm i długości do 3 µm.

Przykład 2

Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów SbSI o udziale masowym wynoszącym 15% względem; masy końcowej otrzymanych włókien kompozytowych oraz średnicy nanodrutów do 500 nm i długości do 2 µm, otrzymuje się następująco: 15 g nanodrutów SbSI, 85 g PVDF (polifluorowinylidenu) oraz 20 g DMF (dimetyloformamid) umieszczono w naczyniu i mieszano mieszadłem mechanicznym, w temperaturze 100°C do uzyskania sypkiego granulatu PVDF wraz z powierzchniowo osadzonymi nanodrutami rozpuszczonymi w PVDF. Następnie mieszaninę suszono w temperaturze 120°C w czasie około 5 godzin do całkowitego odparowania DMF. Tak uzyskany granulát wsypiano do leja zasypowego dwuślimakowej wytłaczarki firmy ZAMAK MERKATOR. Mieszaninę stapiano w temperaturze 190°C i wytłaczano w temperaturze 180°C przez dyszę o średnicy 1 mm pod ciśnieniem 1,01 MPa. Monofilament odbierano z prędkością 300 m/min.

W efekcie, końcowym otrzymuje się włókna kompozytowe PVDF/SbSI o stężeniu masowym fazy nanokrystalicznej wynoszącej 15% oraz o średniej wartości średnicy włókien wynoszącej 50 µm.

Przykład 3

Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z elastomeru termoplastycznego Vistamaxx 2120 z fazą nanokrystaliczną według przykładu drugiego, z tym, że fazą nanokrystaliczną jest SbSeI, a jego stężenie masowe wynosi 20%. Włókna otrzymuje się następująco: 20 g nanodrutów SbSeI, 80 g Vistamaxx 2120 oraz 50 g tetrachloroetyleny C₂Cl₄ umieszczono w naczyniu i mieszano mieszadłem mechanicznym w temperaturze 80°C do uzyskania sypkiego, granulatu wraz z powierzchniowo osadzonymi nanodrutami rozpuszczonymi w Vistamaxx 2120. Następnie mieszaninę suszono w temperaturze 100°C w czasie około 2 godzin do całkowitego odparowania C₂Cl₄. Tak uzyskany granulát wsypiano do leja zasypowego dwuślimakowej wytłaczarki firmy ZAMAK MERKATOR. Mieszaninę stapiano w temperaturze 160°C i wytłaczano w temperaturze 140°C przez dyszę o średnicy 1 mm pod ciśnieniem 1,01MPa. Monofilament odbierano z prędkością 400 m/min.

W efekcie końcowym otrzymuje się włókna kompozytowe Vistamaxx 2120 / SbSel o stężeniu masowym fazy nanokrystalicznej wynoszącej 20% oraz o średniej wartości średnicy włókien wynoszącej 40 μm .

Przykład 4

Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z poli(etylen alkohol winylowy) EVOH, z tym, że fazą nanokrystaliczną jest BiSel, a jego stężenie masowe wynosi 30% oraz o średniej wartości średnicy włókien wynoszącej 60 μm . Włókna otrzymuje się następująco: 30 g nanodrutów BiSel, 70 g EVOH oraz 50 g tetrachloroetyleny C_2Cl_4 umieszczono w naczyniu i mieszano mieszadłem mechanicznym w temperaturze 80°C do uzyskania sypkiego granulatu wraz z powierzchniowo osadzonymi nanodrutami rozpuszczonymi w EVOH. Następnie mieszaninę suszono w temperaturze 100°C w czasie około 2 godzin do całkowitego odparowania C_2Cl_4 . Tak uzyskany granulát wsypiano do lejki zasypowego dwuślimakowej wylączarki firmy ZAMAK MERKATOR. Mieszaninę stapiano w temperaturze 200°C i wylączano w temperaturze 180°C przez dyszę o średnicy 1 mm pod ciśnieniem 1,01 MPa. Monofilament odbierano z prędkością 250 m/min. W efekcie końcowym otrzymuje się włókna kompozytowe EVOH/BiSel o stężeniu masowym fazy nanokrystalicznej wynoszącej 30% oraz o średniej wartości średnicy włókien wynoszącej 60 μm .

Zastrzeżenia patentowe

1. Włókna kompozytowe o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów **znamiennie tym**, że osnowę stanowi polimer polifluorowinyliiden PVDF lub polimer termoplastyczny o stężeniu masowym 99,5% do 15%, natomiast fazę nanokrystaliczną stanowią nanodrutu z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków o stężeniu masowym od 0,5% do 85% i średnicy do 500 nm oraz długości do 3 μm .
2. Sposób wytwarzania włókien kompozytowych, o osnowie polimerowej z fazą nanokrystaliczną w postaci nanodrutów **znamiennie tym**, że do rozpuszczalnika atomów dodaje się nanodrutu z grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków o stężeniu masowym od 0,5% do 85% w stosunku do masy końcowej materiału kompozytowego, granulát polifluorowinyliiden PVDF lub polimer termoplastyczny w ilości od 99,5% do 15%, następnie poddaje się mechanicznemu mieszaniu mieszadłem mechanicznym w czasie od 30 do 120 minut w temperaturze od 20°C do 200°C do uzyskania sypkiego granulatu polifluorowinyliiden PVDF lub polimeru termoplastycznego wraz z powierzchniowo osadzonymi nanodrutami rozpuszczonymi w polimerze, po czym mieszaninę suszy się w temperaturze od 120°C do 220°C do usunięcia rozpuszczalnika, a tak uzyskany granulát wsypuje się do lejki, wylączka się w temperaturze od 70°C do 250°C i pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 2 MPa przez dyszę o średnicy od 0,25÷1,0 mm, a monofilament odbiera się z prędkością od 10÷2000 m/min za pomocą układu odbioru na szpule.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dimetyloformamid.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że jako nanodrutu z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków stosuje się jodosiarczek antymonu lub jodosiarczek bizmutu lub jodoselenek antymonu lub jodoselenek bizmutu lub jodosiarczko-selenek antymonu lub jodosiarczko-selenek bizmutu.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że nanodrutu z atomów grupy V, VI i VII układu okresowego pierwiastków są domieszkowane chlorem od 5% do 20% molowych jodu.
6. Sposób według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że jako polimer termoplastyczny stosuje się poliolefiny lub ich mieszaniki lub poliestry lub poliamidy lub polietery lub polimery halogenopochodne lub polimery winylowe lub kopolimery akrylowe lub elastomery termoplastyczne.