

## 2 gramy dopaminy gwarancją poprawy każdego zblizenia

W dobie, gdy tworzy się skomplikowane kompozyty do coraz bardziej specjalistycznych zastosowań, kwestia adhezji pomiędzy nanonapełniaczem (szczególnie zaś nanodrutami metalicznymi) a matrycą polimerową staje się kluczowym aspektem. Wiele materiałów polimerowych nie wykazuje wystarczająco dobrej adhezji („zbliżeń”) do nanodrutów, co prowadzi do osłabienia właściwości mechanicznych gotowych kompozytów. Ciesząc się obecnie dość dużą popularnością i skutecznym rozwiązaniem tego problemu wydaje się dodatek polidopaminy, który może okazać się korzystny i przy wprowadzeniu go do polimeru, i przy stworzeniu z niego otoczki dla nanodrutu metalicznego.

### Nanodrutu metaliczne

Nanodrutu (z ang. NWs – nanowires) klasyfikuje się, wraz z popularnymi manorurkami węglowymi i nanopręciami półprzewodnikowymi, jako struktury nanometryczne jednowymiarowe. W ich przypadku nieograniczonym wymiarem jest długość i jej standardowy stosunek do szerokości wynosi 100 lub więcej, choć czasami zdarza się, iż niektórzy autorzy zmniejszają go do 10. Oznacza to, że ich dwa wymiary, czyli średnica, mieszczą się w zakresie od 1 do 100 nm, podczas gdy trzeci wymiar, jakim jest właśnie

długość, zawiera się w skali mikrometrycznej. Rzecz jasna, granica ta jest kwestią umowną, podobnie jak zresztą dla różnych innych nanomateriałów. Najczęściej NWs charakteryzują się średnicą w zakresie kilku – kilkudziesięciu nanometrów przy długości w zakresie kilku – kilkudziesięciu mikrometrów [1, 2].

Zależnie od właściwości, nanodrutu można podzielić według różnych klasyfikacji, jednak najczęściej stosuje się dwie z nich [3-5]:

- Podział ze względu na właściwości przewodzące:
  - Nanodrutu metaliczne (przewodzące) (np. Au, Ag, Cu, Ni);
  - Nanodrutu półprzewodzące (np. InP, InAs, GaN, Si);
  - Nanodrutu o właściwościach dielektrycznych (np. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>).
- Podział ze względu na długość (jej stosunek):
  - Nanopręcny (np. nanopaleczki i nanowłókna, których średnica jest mniejsza od ich długości ok. 100 razy);
  - Nanodrutu (z reguły sztywne, stanowiące strukturę metaliczną lub ceramiczną);
  - Nanowłókna (cechujące się niewielkim przekrojem poprzecznym oraz znaczą długością – stosunek tych wartości wynosi powyżej 100).



Nanodruły metaliczne, przez wzgląd na swoje właściwości, stanowią odpowiedni materiał do zastosowań w elektronice i optoelektronice [6, 7], choć coraz częściej rozważa się ich zastosowanie również przy tworzeniu sensorów [8, 9].

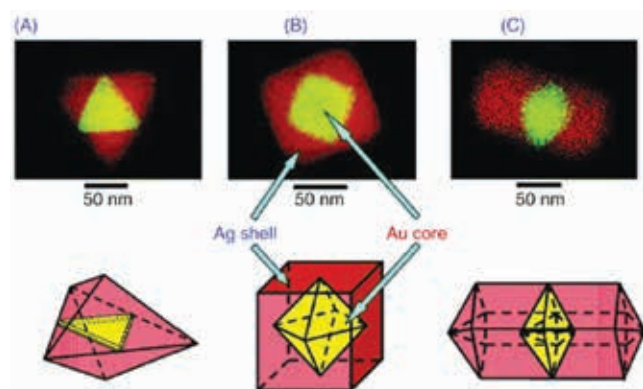
### Struktury typu core-shell

Core-shell, czyli w tłumaczeniu na język polski rdzeń-powłoka, odnosi się do materiału składającego się z dwóch faz. Jedna stanowi rdzeń, czyli część wewnętrzną struktury, a druga powłokę, czyli zewnętrzną jej część. Zależnie od tego, jakie materiały zostaną połączone, jaką będą miały geometrię i wreszcie, jaka będzie morfologia całości, końcowy produkt może charakteryzować się wyjątkowymi właściwościami. Celem, dla którego dąży się do otrzymania otoczki na danym rdzeniu, może być szereg wymagań, które sprawiają, że pomimo dużego potencjału, dany materiał nie nadaje się do danego zastosowania [10].

Uzyskanie powłoki pozwala między innymi na:

- zmianę funkcjonalności struktury;
- zmianę stabilności;
- szeroko pojętą modyfikację powierzchni;
- zapewnienie kontrolowanego uwalniania rdzenia;
- zmianę dyspergowalności w różnych środowiskach;
- ograniczenie zużycia materiałów, które są drogie lub trudno dostępne.

Warto zauważyć, że najbardziej widocznym trendem ostatniego czasu jest tworzenie struktur, w których rdzeń stanowi metal szlachetny (np. złoto, srebro, platyna czy pallad), a otoczkę bądź to tlenek metalu (np. tlenek tytanu, krzemu, cynku czy cyrkonu) [11], bądź to polimer (np. polidopamina) [12]. Wiąże się to z faktem, że tego typu materiały nie tylko łączą w sobie właściwości zarówno rdzenia, jak i otoczki. Obserwuje się w nich także, porównując z homomateriałami, synergizm cech.



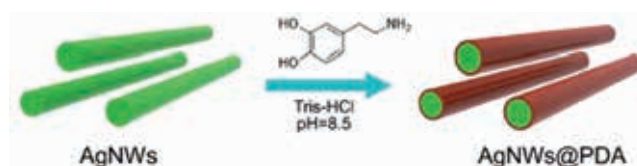
Rys. 1. Przykłady kształtów struktur core-shell Au@Ag syntetyzowanych metodą mieszaną mikrofales-poliile. A) Trójkątna bipyramida; B) Sześcian; C) Pręt [12]

### Polidopamina

Polidopamina (PDA) należy do jednych z najbardziej obiecujących materiałów ostatnich lat. Jest materiałem biopolimerowym inspirowanym naturą, który posiada wiele interesujących właściwości, w tym przyczepność do szerokiej gamy materiałów oraz samoorganizację.

PDA może tworzyć wiązania koordynacyjne z różnymi jonami metali, które można zredukować do nanocząsteczek danego metalu w wyniku wyżarzania termicznego w środowisku ochronnym. Przykładowo, polidopaminę można zastosować jako materiał wspomagający do syntezy PtNP (nanocząsteczek platyny) w roztworze wodnym w temperaturze pokojowej. Ponadto, przy użyciu tej samej strategii, z pomocą późniejszego wyżarzania termicznego, można uzyskać również nanocząstki Cu, Ni oraz Cu – Ni. Tego typu prace pokazują, że PDA można wykorzystać jako potencjalne wsparcie w syntezie nanocząsteczek metali, które można potem wykorzystać w zastosowaniach inżynierskich, takich jak na przykład katalizatory [13].

Uzyskanie struktury core-shell AgNW@PDA (przykładowo, gdyż sprawdza się to również dla innych NW) należy do dość prostych procedur chemicznych. AgNW o kontrolowanej średnicy i długości syntetyzuje się w wyniku redukcji w polioliach [9]. Wykonuje się roztwór buforowy Tris w wodzie (10 mM, pH = 8,5) i do mieszaniny poreakcyjnej AgNW ostrożnie dodaje się go wraz z wodnym roztworem chlorowodoru dopaminy z łagodną szybkością mieszania. Reakcję prowadzi się przez około 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po reakcji kolor roztworu zmienia się z szarego na brązowy, a nadmiarowy PDA usuwa się przez odrzucenie górnej zawiesiny z osadu AgNW. Po odwirowaniu przy 6000 obr/min i trzykrotnym przemyciu ultraczystą wodą uzyskuje się AgNWs@PDA [10].



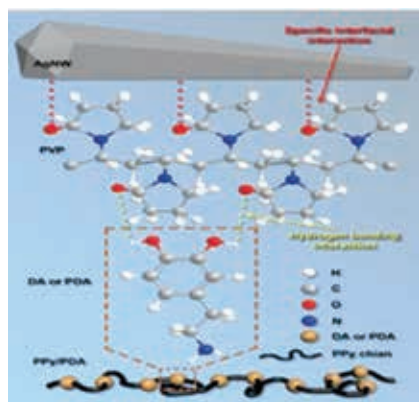
Rys. 2. Schemat otrzymania struktury core-shell na bazie AgNW [10]

Badania wykazują, że tak otrzymane struktury wykazują się wyższą adhezją do materiałów polimerowych (np. polipirolu). Schematycznie adhezja ta może wyglądać jak na schemacie po prawej [14].



Tabela 1. Metody przetwórstwa mieszanek gumowych z PDA

Nr	Sposób przetwórstwa	Obserwacje
1	Z góry określoną ilość zawiesiny PDA–MMT zmieszano z lateksem SBR i mieszano przez 30 minut. Następnie dodano roztwór kwasu siarkowego (3% wag.) w celu flokulacji cząstek gumy SBR/PDA–MMT. Stałe produkty sflukiwano, aż pH ich powierzchni okazało się obojętne, a następnie suszono przez 24 godziny w 50°C. Po kolei powstałe wysuszone kompozyty przeszły zwykły proces mieszania mechanicznego.	PDA–MMT znacząco poprawił wytrzymałość na rozciąganie SBR (o ponad 150%) przy bardzo niskim obciążeniu oraz wpłynął na wzrost temperatury właściwej SBR. Ponadto PDA–MMT zmniejsza ilość nienasyconych wiązań karbonylowych pochodzących z SBR, które powstają podczas obróbki termicznej. Sama powłoka PDA wykazuje skuteczność w usuwaniu rodników DPPH (85,1%), która jest porównywalna z wydajnością kwasu askorbinowego (95,1%). Ze względu na chemiczne działanie wiążące powłoki PDA, PDA–MMT wywiera skuteczny efekt stabilizacji termooksydacyjnej na matrycę SBR [15].
2	Próbki uzyskano mieszając różne objętości frakcji (0–10% obj.) nanocząsteczek Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lub Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PDA-Ag oraz 100 g NR z dodatkiem określonej zawartości siarki w 6-calowych dwuwalcach. Proces przebiegał w temperaturze pokojowej. Mieszanki formowano przez prasowanie na gorąco przy 25 MPa i 150°C przez 1 godzinę.	W porównaniu z kompozytami Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NR wytrzymałość na rozciąganie kompozytu NR wzrosła po modyfikacji PDA i AgNW. Zostało to przypisane silniejszym oddziaływaniom międzyfazowym pomiędzy nanocząsteczkami Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PDA-Ag i matrycy NR. Z drugiej strony, chociaż wytrzymałość na rozciąganie wzrosła, wydłużenia przy zerwaniu wszystkich NR były nadal utrzymywane ~500%, co sugeruje wysoką elastyczność próbek [16] in-situ aluminum oxide-polydopamine.
3	Próbki NBR zanurzono w roztworze dopaminy (Tris i HCl były dodane do dopaminy jako roztwór buforowy). NBR – PDA został wyjęty i przemyty wodą dejonizowaną. Potem próbka była suszona przez 5 godzin. Następnie próbkę zamoczono w amoniakalnym roztworze azotanu srebra na 5 min. Po wyjęciu i przemyciu wodą dejonizowaną, NBR–PDA było suszone w piecu próżniowym w 35°C przez 6 godzin.	Tak przygotowany NBR –PDA/Ag wykazywał wysoką przewodność przy rezystywności powierzchniowej 1,4 Ω. Ponadto arkusze NBR–PDA/Ag zachowują dobrą przewodność po próbie rozciągania z dużym wydłużeniem [17].
4	Do 1 litra dejonizowanej wody dodano 2 g chlorowodoru dopaminy. Następnie dodano 45 g BN i mieszano przez 24 godziny w 25°C. Dodano KH560, ustawiono temperaturę na 60°C i pozostawiono do ogrzania na 8 godz. Otrzymana mieszanina była odsączona, przemyta wodą dejonizowaną i wysuszona pod próżnią w 60°C przez 24 godziny. Potem dodano 3 g DCP i 100 g NBR i wymieszano. Po 8 godzinach związek był wulkanizowany w 160°C przez odpowiedni czas aż do uzyskania gotowych wulkanizatów.	Kompozyt uzyskał wyższą stałą dielektryczną i niższe straty dielektryczne niż sam NBR [18].



Rys. 3. Schematycznie pokazane wiązanie adhezyjne między AgNW@PDA a PPy [14]

### PDA+ nanonapełniacze + guma

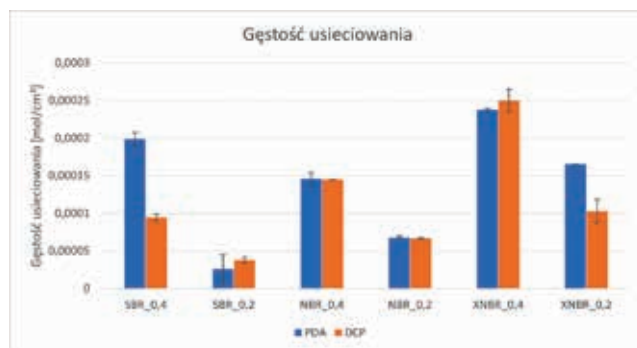
Sposoby przetwórstwa a także obserwacje zostały przedstawione w zbiorczej tabeli 1 zamieszczonej obok.

### Czy PDA naprawdę jest gwarancją poprawy każdego zbliżenia?

Przez „zbliżenia” autorki artykułu rozumieją adhezję do gumy i możemy śmiało powiedzieć, że tak, obecność PDA sprawia, że adhezja nanodrutów do powierzchni gumy ulega znacznej poprawie. Wniosek ten został sformułowany na podstawie wykonanego badania Tape test. Autorki przygotowały więc mieszanki kauczukowe z NBR, SBR i XNBR zawierających 0,2 cz. wag. nadtlenku dikumylu (DCP) na 100 g kauczuku, a także takie same mieszanki z dodatkiem 2 g chlorku dopaminy (w trakcie polimeryzacji powstaje z niego polidopamina) na 100 g kauczuku. Na wszystkie próbki zostały postawione krople AgNW@PDA i AgNW w EtOH. Zauważyliśmy, że krople postawione na próbki z dodatkiem chlorku dopaminy zasychały znacznie szybciej tworząc tzw. Coffee ring, czyli ciemniejsze obręcze wokół zaschniętej kropli. Obecność tego zjawiska sugeruje, że wokół pierścienia cząsteczki są silniej upakowane. Podczas odparowywania AgNW z krawędzi są one uzupełniane AgNW z wnętrza.

Obecność PDA przyczyniła się także do poprawy właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych kompozytów. Przede wszystkim poprawiła ich wytrzymałość przy zerwaniu, wydłużyła czas sieciowania oraz poprawiła gęstość usieciowania.

Większa gęstość usieciowania powstałych kompozytów może wynikać z faktu, iż dodatek PDA bierze udział w sieciowaniu jako przenośnik łańcucha kinetycznego reakcji, w efekcie zmniejszając szybkość rekombinacji rodników. Polidopamina ma zdolności do tworzenia skomplikowanych i pęczniących struktur, co może mieć wpływ na wzrost



Rys. 4. Wykres przedstawiający gęstość usieciowania dla próbek z i bez dodatku PDA (opracowanie własne)

gęstości usieciowania. Potencjalnym zastosowaniem tych materiałów (zwłaszcza ze względu na polepszoną wytrzymałość przy zerwaniu) są sensory naprężeń mechanicznych.

### Literatura

- [1] Yongcun Zhou, Zhengping Luo, Xiao Zhuang, Feng Liu, 2016, Multilayer-structured high-performance nanocomposites based on a combination of silver nanoparticles and nanowires, *Materials Letter*, 7, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.027>
- [2] Tan Zhang, Farhad Daneshvar, Cong Liu, Shaoyang Wang, Mingzhen Zhao, Fangqing Xia and Hung-Jue Sue, 2019, Synthesis of oxidation-resistant electrochemical-active copper nanowires using phenylenediamine isomers, *Materials & Design*, 162, 154–161.
- [3] Chudzik J., 2018, Nanodruty metaliczne – rozmiar ma znaczenie, *Eliksir*, 8, 18-21.
- [4] Zwiller V., Akopian N., van Weert M., van Kouwen M., Perinetti U., Kouwenhoven L., Algra R., Gomez Rivas J., Bakkers E., Patriarche G., Liu L., Harmand J.C., Kobayashi Y., Motohisa J., 2008, Optics with single nanowires, *Comptes Rendus Physique*, 9(8), 804-815.
- [5] Żelichowska K., *Nanotechnologia w chemii i medycynie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [6] Hao Yuana, Yang Wang, Ting Lia, Piming Maa, Shengwen Zhanga, Mingliang Dua, Mingqing Chena, Weifu Donga, Weihua Ming, 2018, Highly thermal conductive and electrically insulating polymer composites based on polydopamine-coated copper nanowire, *Composites Science and Technology*, 164, 153-159.
- [7] Woźniak M., Nocuń M., Pichniarczyk P., 2017, Synteza nanocząstek srebra– wpływ morfologii na barwę szkielek, *Materiały Ceramiczne*, 69(2), 138-145.
- [8] Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S., 2007, One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science*, 52(5), 699-913.
- [9] Toan Dinh, Thanh Nguyen, Hoang-Phuong Phan, Tuan-Khoa Nguyen, Van Thanh Dau, Nam-Trung Nguyen, and Dzung Viet Dao. 2020. Advances in Rational Design and Materials of High-Performance Stretchable Electromechanical Sensors, *Nano-micro Small*, 16(14), <https://doi.org/10.1002/smll.201905707>.
- [10] Zhiliang Zhang, Tiantian Si, Jun Liu, a Kehui Hanb and Guowei Zhou., 2018, Controllable synthesis of AgNWs@PDA@AgNPs core-shell nanocobs based on a mussel-inspired polydopamine for



highly sensitive SERS detection, *RSC Advances*, 48, DOI: 10.1039/c8ra04936j.

[11] Suman Singh, Vishaldeep Kaur, Jyoti, Nishant Kumar, 2017, Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches, 35–50. In book: *Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications*, Edition: 1st Chapter: Core-Shell Nanostructures: An Insight into their Synthetic Approaches, Editors: Gupta R. K., Misra M., Elsevier.

[12] Nazir M.T., Phung B.T., et. all, 2019, Effect of micro-nano additives on breakdown, surface tracking and mechanical performance of ethylene propylene diene monomer for high voltage insulation, *Journal of Materials Science, Materials of Electronics*, 30, 14061–14071.

[13] Ding Y.H., Floren M., Tan W., 2016, Mussel-inspired poly-dopamine for bio-surface functionalization, *Biosurface and Biotechnology*, 2(4), 121–136.

[14] Yan Wang, Fu-Giang Gu, Li-Juan Ni, Kun Liang, Kyle Marcus, Shu-Li Liu, Fan Yang, Jin-ju Chen, Zhe-Sheng Feng, 2017,

Easily fabricated and lightweight PPy/PDA/AgNW composites for excellent electromagnetic interference shielding, *Nanoscale*, 46(9), 18318-18325.

[15] Liang Y., Wang Y., Wu Y., Lu Y., Zhang H., Zhang L. 2005. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites, *Polymer Testing*, 24, 12–17.

[16] Yang D. Ni Y., Liang Y., Li, B., Ma, H., Zhang L. 2019. Improved thermal conductivity and electromechanical properties of natural rubber by constructing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PDA-Ag hybrid nanoparticles, *Composites Science and Technology*, 180, 86–93.

[17] Du W., Zou H., Tian M.; Zhang L., Wang W., 2012, Electrically conductive acrylonitrile-butadiene rubber elastomers prepared by dopamine-induced surface functionalization and metallization, *Polymer for Advanced Technology*, 23, 1029–1035.

[18] Yang D., Kong X., Ni Y., Gao D., Yang B., Zhu Y., Zhang L., 2015, Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Publishes*, 124, 105447. ●