

IMPREGNAREA NANOSTRUCURILOR ÎN MATRICI POLIMERICE UTILIZÂND TEHNICI DE PRINTARE 3D

Piotr BODAREV

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, UTM
Centru Național de Studiu și Testare a Materialelor, UTM

Rezumat: În această lucrare au fost analizate principalele metode de impregnare a nanostructurilor în matrici polimerice. Studiind articolele științifice am identificat 4 cele mai esențiale metode de impregnare: utilizând polimeri hibridi, undele acustice, printarea 3D a polimerului impregnat cu nanoparticule, precum și sinteza nanoparticulelor direct în pereții matricilor printate 3D. În lucrare sunt scoase în evidență avantajele și dezavantajele acestor metode, se discută în ce caz și care metodă se potrivește mai bine, sunt aduse exemple de materiale și tehnici descrise în articolele studiate, precum și proprietățile materialelor obținute prin aceste metode.

Cuvinte cheie: printare 3D, nanoparticule, materiale hibride, nanoarhitecturi multifuncționale.

Nanocompozitele polimerice, fiind formate din materiale cu proprietăți diferite dau un spectru larg de combinații posibile ale proprietăților structurilor finale, ceea ce atrage un interes sporit din partea cercetătorilor și a industriei, mai ales cu apariția și dezvoltarea printerelelor 3D cu ajutorul cărora ușor se poate obține orice structură 3D a matricelor polimerice.

Impregnarea nanostructurilor în matrici de polimer constă în amestecul dintre nanostructuri și un polimer hibrid format din două componente: prima componentă se utilizează în calitate de material de bază (carcasă), iar în cea de a doua nanoparticulele sunt suspendate (dacă este cazul). Ca polimer de bază poate fi folosit orice polimer, solidificarea căruia poate fi ușor controlată de un parametru reglabil ca temperatura sau anumite unde electromagnetice. Polimerul de acoperire se alege în corespundere cu proprietățile aditive ale polimerului de bază și nanoparticule. De exemplu pentru impregnarea nanoparticulelor de Au, într-un polimer biodegradabil PPF (polypropylen fumarate), nanoparticulele de Au se funcționalizează inițial cu PPV (polyvinyl pyrrolidone), cu scopul de a spori gradul de adeziune a nanoparticulelor la matricea polimerică de bază [1]. S-a observat că proprietățile termice depind de concentrația nanoparticulelor de Au, iar odată cu creșterea dimensiunilor nanoparticulelor de Au proprietățile mecanice ale structurilor polimerice se îmbunătățesc pînă la dimensiunea nanoparticulelor de 0,16 μm apoi ele se diminuează;

Neajunsul principal al metodei cu polimer hibrid este faptul că matricele obținute au o distribuție haotică a nanostructurilor, iar pentru a controla distribuția 3D a nanoparticulelor în matricea polimerică se utilizează undele acustice. Această metodă se caracterizează prin utilizarea ultrasunetului pentru ordonarea nanostructurilor în timpul printării prin stereolitografie. Pentru aceasta sunt utilizate mai multe surse independente de unde ultrasonice, iar prin acționare asupra anestetului de polimer și nanostructuri acestea se ordonează în funcție de frecvența și direcția undelor. În lucrarea [2] această metodă se utilizează pentru cercetarea formării fișiiilor de conductori în interiorul matricelor polimerice utilizând nanoparticule conductive de Cu, nanoparticule magnetice și nanofibre de carbon. Se utilizează 6 surse de ultrasunet aranjate în hexagon. A fost demonstrată obținerea structurilor planare formate din fișii de nanoparticule aranjate orizontal și sub unghiuri de 60 și 120°, precum și a structurilor 3D de conductori în formă de spirală și un întrerupător în formă de zig-zag.

Avantajele acestei metode față de cea precedentă sunt:

- 1) poziția nanoparticulelor este parțial controlată, iar ordonarea nanoparticulelor este reglată cu ajutorul frecvenței undelor acustice;
- 2) proprietățile aditive dintre polimer și nanostructuri nu joacă un rol important la formarea structurilor 3D, deci nu e nevoie de un polimer suplimentar cu anumite proprietăți aditive.

Această metodă se potrivește structurilor simple (fășii, sfere, cilindri, etc.), însă pentru structuri mai complicate metoda dată devine costisitoare pentru că necesită o construcție complicată a aparatului acustic. Pe de altă parte sunt 2 procese rulate paralel (printarea 3D și ordonarea nanostructurilor prin acționare acustică) dirijate de calculator care necesită resurse umane pentru proiectarea nu doar a modelului 3D dar și a procesului de ordonare.

O altă metodă de impregnare a nanoparticulelor în matrice polimerică presupune printarea 3D a polimerului impregnat cu nanoparticule/nanostructuri. De obicei se utilizează printarea prin stereolitografie (Stereolithography - SLA) (tratare cu lumină UV) sau printare prin DPP (Digital Projection Printing). Pot fi obținute structuri complicate însă distribuția nanostructurilor nu este omogenă. Această metodă permite

obținerea nanocompozitelor de cu o structură 3D complicată și rezoluție înaltă. Această metodă este descrisă în articolul unde se cercetează obținerea matricelor polimerice impregnate cu nanoparticule piezoelectrice de BaTiO₃ (titanat de bariu). S-a utilizat doar un polimer de bază - polyethylene glycol diacrylate într-un proces de printare 3D prin proiectarea luminii UV (DPP) printr-o mască optică, care oferă posibilitatea generării diferitor șabloane în regim dinamic. [3]

Avantaje: structuri complexe, realizare simplă, etc.

Dezavantaje: complicat de obținut structuri cu distribuția omogenă a unor anumite tipuri de particule în matrice; e necesar de a găsi un polimer pentru aditivitate bună între polimer utilizat la printare și nanoparticule. Prin impregnarea nanostructurilor în matrici polimerice este complicat de a obține o structură cu distribuția omogenă a nanostructurilor.

Pentru a rezolva această problemă s-a recurs la sinteza nanoparticulelor direct în interiorul matricelor polimerice în timpul procesului de printare sau ulterior. În polimer nu se impregnează nanoparticulele, dar sărurile din care acestea se vor forma la acționarea anumitor factori externi (ex. iluminare încălzire, etc.). Sărurile se dizolvă mult mai bine în polimer decât nanostructurile, astfel în final se pot obține structuri polimerice cu o distribuție mai omogenă a nanoparticulelor. Adică în polimerul utilizat pentru printare se dizolvă sarea/săruri, se printează structura 3D dorită, apoi după un tratament specific în cadrul structurii polimerice se formează nanoparticulele necesare. Experimental aceasta este ilustrat în lucrarea [4]. Structurile 3D au fost obținute prin dizolvarea sărurilor metalice, urmate de printarea prin DLP (Digital Light Processing). După care a urmat tratamentul termic a structurilor 3D printate.

Avantaje: Obținerea structurilor cu o distribuție omogenă a nanoparticulelor; Pot fi concomitent impregnate mai multe tipuri de nanoparticule; Nu necesită un polimer adăugător pentru acoperirea nanostructurilor; Putem controla concentrația și localizarea nanoparticulelor prin tratament.

Dezavantaj: Această metodă poate fi aplicată doar pentru impregnarea nanoparticulelor care pot fi obținute din săruri prin tratament suportat de polimer.

Concluzii

Au fost evidențiate cele mai esențiale metode de impregnare a nanoparticulelor în matrici de polimer, fiecare având avantaje și neajunsuri care și determină domeniul lor de aplicație. Spre exemplu pentru testarea proprietăților polimerului impregnat când nu e nevoie de o structură tridimensională complexă, se poate utiliza metoda impregnării utilizând polimer hibrid, deoarece ea are o implementare simplă în raport cu celelalte metode. Pentru o structură 3D simplă dar cu o distribuție omogenă și cu o configurație specifică (linii, fișii) mai bine se potrivește metoda a 2-a. Pentru structuri cu o morfologie complicată se pot utiliza metodele 3 și 4. Metoda a 3-a se potrivește pentru aplicațiile cu distribuția neomogenă a nanoparticulelor, iar pentru o distribuție omogenă se potrivește metoda a 4-a dacă nanoparticulele pot fi generate din săruri.

Bibliografie:

1. Gaser N, Abdelrasoul, Balazs Farkas, Ilaria Romano, Alberto Diaspro, Szabolcs Beke. Nanocomposite scaffold fabrication by incorporating gold nanoparticles into biodegradable polymer matrix: Synthesis, characterization, and photothermal effect. *Materials Science and Engineering, C* 56 (2015), 305–310.
2. Doruk Erdem Yunus, Salman Sohrabi, Ran He, Wentao Shi and Yaling Liu. Acoustic patterning for 3D embedded electrically conductive wire in stereolithography. *J. Micromech. Microeng.* 27 (2017) 045016 (8pp).
3. Kanguk Kim, Wei Zhu, Xin Qu, Chase Aaronson, William R. McCall, Shaochen Chen, and Donald J. Sirbuly. 3D Optical Printing of Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Materials. *ACS NANO* VOL. 8, NO. 10, (2014), 9799–9806.
4. Erika Fantino, Annalisa Chiappone, Flaviana Calignano, Marco Fontana, Fabrizio Pirri, and Ignazio Roppolo. In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric Structure. *Materials* 9, (2016), 589.