

M. KULESZA

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa

Badanie przewodnictwa elektrycznego wybranych włókien węglowych i ich termoplastycznego kompozytu PEEK

Wprowadzenie

Węgiel jest pierwiastkiem tworzącym miliony związków chemicznych. W formie czystej węgiel występuje w przyrodzie jako grafit i diament. Znane są także liczne formy przejściowe węgla, otrzymywane podczas procesu pirolizy związków zawierających węgiel. Należą do nich syntetyczne materiały węglowe takie jak: węgle pirolityczne, węgle szklopodobne, a także włókna węglowe.

Współcześnie produkowane są dwa podstawowe typy włókien. Ponad 90% to włókna o wysokiej wytrzymałości (HT) otrzymywane z poliakrylonitrylu (PAN), a poniżej 10% to włókna wysokomodułowe (HM). We włóknach wysokomodułowych istnieją duże obszary grafitopodobnych warstw poliaromatycznych ułożonych równolegle, co jest przyczyną ich wysokiego modułu na rozciąganie, a także ich większego przewodnictwa elektrycznego, natomiast włókna o wysokiej wytrzymałości posiadają w swej strukturze bardzo małe obszary równoległego uporządkowania, ale występuje w nich silne zazębienie się warstw — co powoduje ich wyższą wytrzymałość i niższą wartość przewodnictwa elektrycznego [1].

Włókna węglowe mają oporność właściwą rzędu kilkuset $\mu\Omega\text{cm}$. Jednym ze sposobów jej obniżenia jest obróbka termiczna w wysokich temperaturach 2500 – 3000 °C [2].

Rodzaj surowca użytego do produkcji włókien ma wpływ na oporność właściwą, najniższą wykazują włókna węglowe otrzymane przez rozkład związków węglonowych (benzen, metan), ich oporność właściwa zbliżona jest do oporności grafitu syntetycznego w płaszczyźnie warstwy 40 – 80 $\mu\Omega\text{cm}$ [2].

Włókna węglowe można stosować do wzmacniania polimerów. Otrzymane kompozyty (CFRP), mogą zastępować w niektórych zastosowaniach metale, ze względu na lepsze wartości niektórych parametrów fizycznych [3].

Koszt produkcji kompozytów z włóknem węglowym jest stosunkowo wysoki, głównie z powodów wysokich kosztów ich wytwarzania z utwardzonych termicznie

życiu. Przyszłość CFRP i obniżenie ich ceny związana jest z wykorzystaniem do ich produkcji matrycy z polimerów termoplastycznych.

Interesującymi ich przedstawicielami są termoplastyczne poliimidy (TPI), charakteryzujące się bardzo dobrymi właściwościami termomechanicznymi. Mogą być one stosowane w temperaturach wyższych od 500 K [4]. Do grupy tych materiałów należy polietereterketon (PEEK), którego temperatura topnienia wynosi 607 K.

Metody i materiały

Do badań przewodnictwa elektrycznego użyto włókien węglowych dostępnych w handlu, AS-4 z firmy Hercules, USA i T800H z firmy Toray, Japonia. Są to włókna wysokowytrzymałe (HT).

Z włókien AS-4 i polietereterketonu (PEEK) z firmy Ciba – Geigy, Szwajcaria, sporządzono w laboratorium profesora J.C. Seferis'a w Wilmington, USA — kompozyt o grubości 20 μm i objętościowej zawartości węgla 55%.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego włókien węglowych i kompozytu przeprowadzono metodą czteroelektrodową. Elektrody przyklejane były do próbek pastą srebrną DAG15 Acheson, produkcji holenderskiej. Przez zewnętrzne elektrody przepuszczano prąd, a spadek napięcia mierzono na dwóch wewnętrznych elektrodach. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych i zależności rezystywności od temperatury przeprowadzone były w szklanej celce pomiarowej [5]. Pomiary wykonywano w próżni. Próbki umieszczane były na miedzianym grzejniku i odizolowane od niego miką. Temperaturę grzejnika ustalano regulatorem temperatury typu 650H (Unipan). Spadek napięcia na próbce mierzony był woltomierzem cyfrowym V-543 (Meratronik), natężenie płynącego prądu mikroamperomierzem LG1.

Omówienie wyników

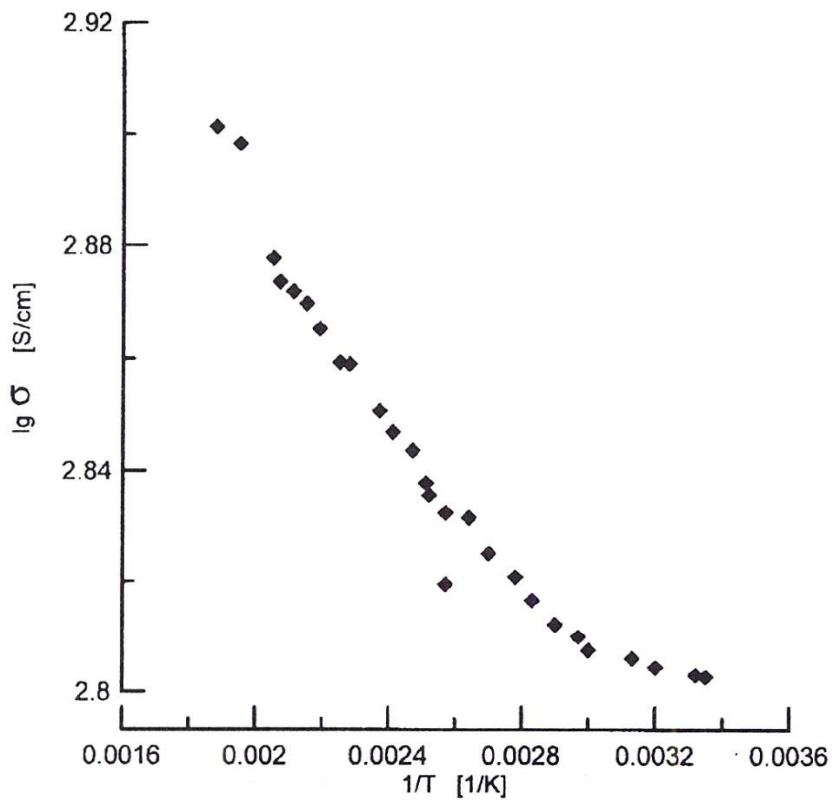
Przewodnictwo elektryczne włókien węglowych i kompozytu badano w przedziale temperatur od 300 K do 550 K. W tym zakresie temperatur włókna AS-4 zachowują się jak półprzewodnik z dwoma obszarami przewodnictwa. Zależność tę przedstawia Rysunek 1. Zmiany przewodności wraz ze zmianą temperatury dla włókna T800H przedstawione są na Rysunku 2.

Przewodnictwo elektryczne włókien węglowych wykazuje słaby spadek wartości wraz ze spadkiem temperatury. Wartość przewodnictwa właściwego włókien można opisać zależnością

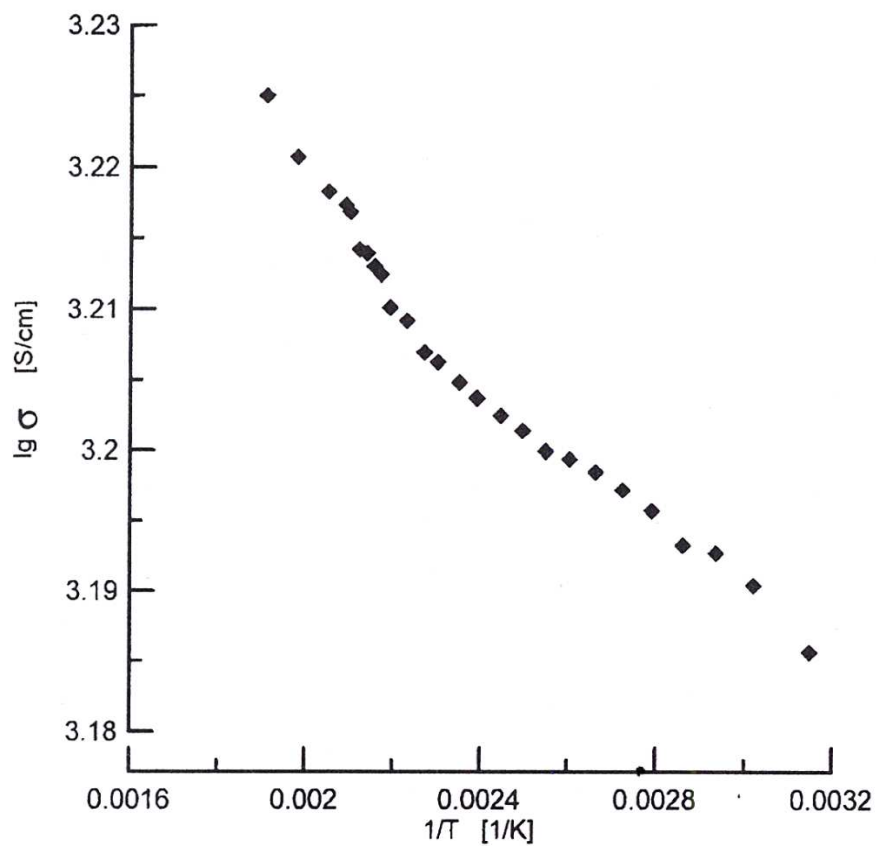
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_t}{2kT}} \quad (1)$$

gdzie: σ — przewodność właściwa,
 σ_0 — czynnik przedwykładniczy,
 E_t — energia termicznej aktywacji,
 k — stała Boltzmanna,
 T — temperatura w skali Kelvina.

Wartości termicznej energii aktywacji przewodnictwa samoistnego E_{t_1} i domieszkowego E_{t_2} , czynnika przedwykładniczego σ_{01} i σ_{02} i przewodność właściwa w temperaturze pokojowej badanych włókien zebrane są w Tabeli 1.



Rys. 1. Zależność przewodności od odwrotności temperatury dla włókna węglowego AS-4, Hercules



Rys. 2. Zależność przewodności od odwrotności temperatury dla włókna węglowego T800H, Toray

Tabela 1. Wartości energii termicznej aktywacji przewodnictwa E_{t1} i E_{t2} , czynnika przedwykładniczego σ_{01} i σ_{02} i przewodności właściwej w temperaturze pokojowej

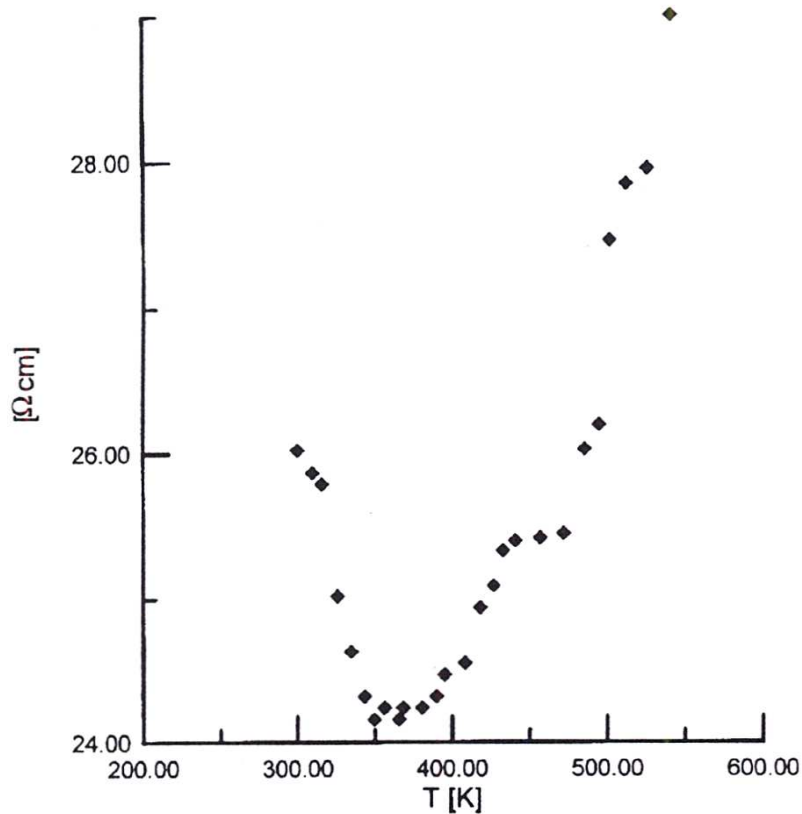
Rodzaj włókna	Energia termicznej aktywacji [eV]	σ_0 [S/cm]	σ_{295} [S/cm]
AS 4 Hercules	$E_{t1} = 0,0196$	$1,208 \times 10^5$	$6,351 \times 10^2$
	$E_{t2} = 0,0027$	$7,043 \times 10^4$	
T800H Toray	$E_{t1} = 0,0095$	$2,067 \times 10^5$	$1,490 \times 10^3$
	$E_{t2} = 0,0041$	$1,787 \times 10^5$	

W naturalnym monokryształe grafitu przewodnictwo właściwe w płaszczyźnie warstw jest rzędu $\sigma_a = 2,5 \cdot 10^4$ S/cm, a przewodnictwo właściwe prostopadle do powierzchni płaszczyzny warstwy $\sigma_c = 8,31$ S/cm [6]. Wartości przewodnictwa właściwego włókien węglowych AS4 i T800H są zbliżone do wartości przewodnictwa w płaszczyźnie warstw grafitowych, co świadczy o wysokim stopniu wyróżnionej orientacji w badanych włóknach węglowych. Większa wartość przewodnictwa włókna T800H może być spowodowana większym stopniem jego grafityzacji.

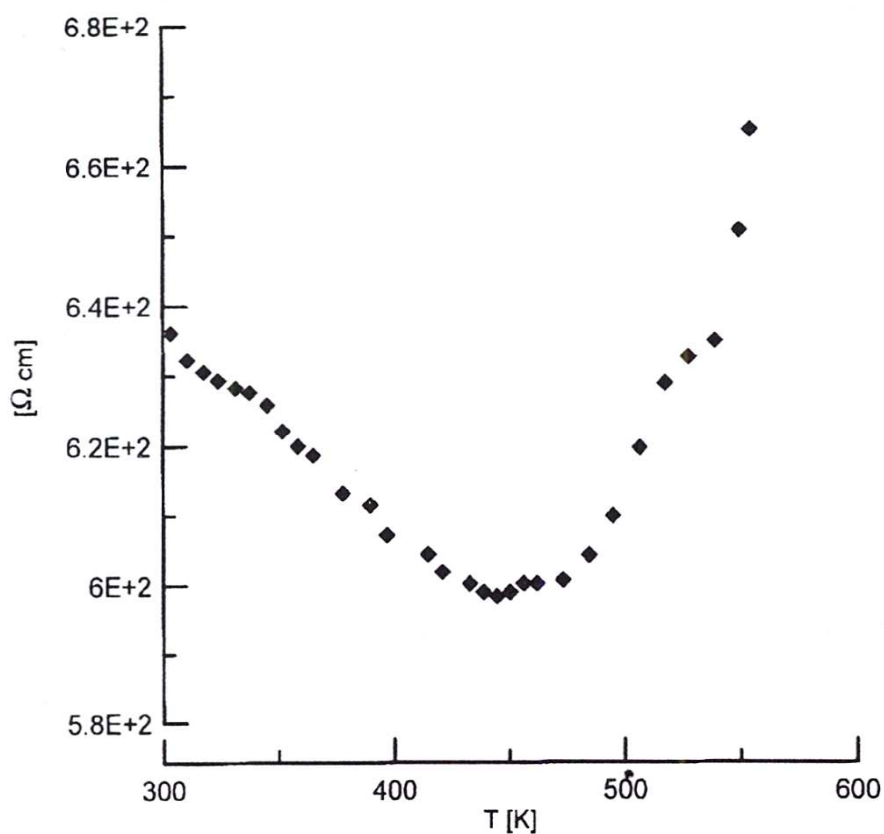
Oporność właściwa kompozytu PEEK – AS4, gdy elektrody są prostopadłe do włókien, przedstawia Rysunek 3, a gdy elektrody są równoległe do włókien Rysunek 4. Anizotropia oporności o rząd wielkości, gdy włókna są równoległe do elektrod może być spowodowana mniejszą liczbą kontaktów między włóknami w tym kierunku. Zależność oporności właściwej od temperatury dla badanego kompozytu wykazuje minimum rezystywności, które dzieli obserwowane krzywe na dwa obszary. Obszar z ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystywności (NTC), charakterystycznym dla półprzewodników i obszar dodatniego temperaturowego współczynnika rezystywności (PTC) charakterystyczny dla metali. W obszarze półprzewodnikowym, przewodnictwo jest aktywowane termicznie z energią aktywacji wynoszącą 0,0029 eV, taką samą jak dla włókna AS4.

W trakcie kolejnych cykli grzania i chłodzenia kompozytu temperatura minimum rezystywności zmieniała się w przedziale 350 – 425 K dla elektrod umieszczonych prostopadle do kierunku włókien, a dla elektrod równoległych do włókien temperatura zmian minimum leżała w przedziale 440 – 518 K.

Zjawisko minimum rezystywności występuje dość często w kompozytach polimer węgiel [7]. Jednak do tej pory nie ma teorii, która by je w sposób zadowalający wyjaśniała. Oporność właściwa kompozytu większa o cztery rzędy wielkości od oporności właściwej włókna AS-4, świadczy o tym, że mimo tak dużej procentowej zawartości węgla w kompozycie, nie istnieje w nim ciągła trójwymiarowa sieć przewodząca zbudowana z włókien węglowych.



Rys. 3. Zależność rezystywności od temperatury próbki PEEK – AS-4 przy konfiguracji elektrod prostopadłej do kierunku włókien



Rys. 4. Zależność rezystywności od temperatury dla próbki PEEK – AS-4 przy konfiguracji elektrod równoległej do kierunku włókien

Literatura

- [1] ed. E. Fitzer, Carbon Fibres and Their Composites, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg 1985
- [2] S. Błażewicz, Otrzymywanie i modyfikacja fizyczno-chemicznych właściwości włókien węglowych, AGH, Kraków 1991
- [3] E. Fitzer, IX Polska Konferencja Grafitowa, Zakopane 1988, Materiały, 304
- [4] M.A. Chaudhani, Byung Lee, Ciba – Geigy Raports, 177 (1990)
- [5] M. Kulesza, Rozprawa doktorska, WAT Warszawa, 1987
- [6] J. Simon, J.J. Andre, Molecular Semiconductors, Springer – Verlag, Berlin 1985
- [7] A.M. Łukasik, Praca doktorska, AGH Kraków 1996

M. KULESZA

Electrical Conductivity some Carbon Fibres and Their Thermoplastic Composite PEEK

Summary

Temperature dependences of the electrical conductivity of AS4, T800H carbon fibres and thermoplastic composite PEEK – AS4 were measured.

The values of carbon fibres conductivity are similar to those of graphite crystals in direction parallel to layers. Resistivity of composite was four orders of magnitude greater. A phenomenon of the minimum resistivity for CFRP was observed.