Patrycja ZYGOŃ[1], Monika GWOŹDZIK[1], Jerzy PESZKE[2], Zygmunt NITKIEWICZ[1], Adam JAKUBAS[3]

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej (1), Uniwersytet Śląski, Zakład Fizyki Ciała Stałego (2), Politechnika Częstochowska, Instytut Telekomunikacji i Kompatybilności Elektromagnetycznej (3)

Zmiana rezystywności powierzchniowej kompozytów polimer/CNT w zależności od zawartości zbrojenia

Streszczenie. *Artykuł przedstawia modyfikację nanorurek węglowych oraz ich wpływ na przewodność kompozytów. Przeprowadzono pomiary rezystywności powierzchniowej kompozytów za pomocą przewodzącej elektrody na powierzchni kompozytu (swobodnej oraz od strony formy). W efekcie można było zauważyć różnice występujące w przewodności poszczególnych kompozytów.*

Abstract. *This paper presents the modification of carbon nanotubes and their effect on the conductivity of composites. The surface resistivity measurements of composites were made using conductive electrode both on the surface of the composite and the bottom. As a result, we could see differences in conductivity of various composites.* ***(Change of surface resistivity of polymer composites reinforced with carbon nanotubes).***

Słowa kluczowe: rezystywność powierzchniowa, nanorurki węglowe, gęstość
Keywords: surface resistivity, carbon nanotubes, density

doi:10.12915/pe.2014.12.75

Wstęp

Od kilku lat obserwuje się gwałtowny rozwój nanotechnologii, nie tylko jako interdyscyplinarnej dziedziny nauki, lecz także nowego kierunku technologii przemysłowych [1]. Przypadkowo odkryte w 1991 r. przez Iijimę nanorurki węglowe (CNT) wywołały wielkie zainteresowanie zastosowaniem struktur nanometrycznych w wielu gałęziach badawczych i przemysłowych [2]. Coraz częściej dyskutowane są kwestie realistycznych zastosowań nanorurek [3].

Jednym z kluczowych działań jest wytwarzanie kompozytów polimerowych z nanorurkami węglowymi do budowy układów elektronicznych i mechanicznych [4]. W zależności od średnicy i stopnia chiralności nanorurki zachowują się tak jak metale lub półprzewodniki. Każda pojedyncza nanorurka charakteryzuje się swoimi unikatowymi właściwościami. Jednak nie jest konieczne poznanie właściwości każdej z nanorurek, gdy stosowane są grupowo i stanowią materiał inżynierski [5]. Interesujące jest poznanie zachowania i właściwości nanorurek węglowych w skali makroskopowej. Nanorurki przejawiają zadziwiające właściwości tj. znakomitą wytrzymałość mechaniczną, wysoką sztywność, duże przewodnictwo elektryczne oraz cieplne. Wykazują również odporność na działanie czynników chemicznych [6].

Nanorurki węglowe dodane do polimerów znacząco wpływają na zmianę własności fizycznych materiału, nawet ich niewielka ilość nadaje cechy polimeru przewodzącego [7]. Kompozyty polimerowe z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych wykazują bardzo niski próg perkolacji [8]. Oczekuje się, że niewielki dodatek konieczny do osiągnięcia wystarczającej przewodności kompozytu elastomer-CNT, nie spowoduje degradacji jego właściwości mechanicznych [9].

Dzięki procesom pseudopojemnościowym, materiały tlenkowe i polimery przewodzące, posiadając relatywnie małą powierzchnię fizyczną (od kilkudziesięciu do stu m^2/g) również wykazują wysokie wartości pojemności i energii. Dobry materiał elektrodowy powinien charakteryzować się wysoką przewodnością, co utożsamiane jest z szybkością ładowania i rozładowania superkondensatora, a także wysoką wytrzymałością fizyczną, co pozwala osiągać dużą stabilność właściwości superkondensatora, przy wielokrotnym ładowaniu i rozładowaniu [10]. Stąd zainteresowanie nanorurkami węglowymi, które w połączeniu z polimerem poprawiają zarówno właściwości elektryczne, jak i fizyczne kompozytu. Doniesienia literaturowe [11 – 13] dobitnie pokazują, że dodatek nanorurek węglowych do przewodzącego polimeru znacząco zwiększa przewodność kompozytu oraz jego stabilność, zmniejszając jedną z poważnych wad polimeru przewodzącego.

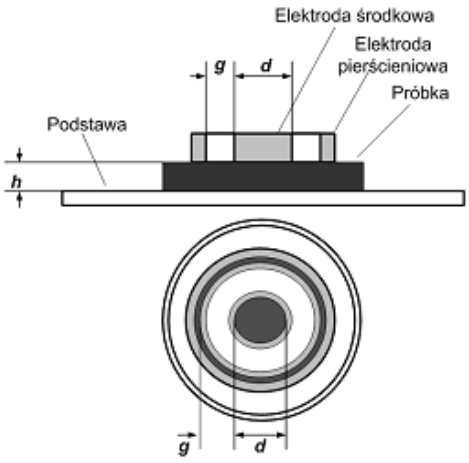
Zgodnie z obecnie obowiązującą normą PN-EN-61340-2-3 (Elektryczność statyczna. Część 2-3: Metody badań stosowane do wyznaczania rezystancji i rezystywności płaskich materiałów stałych, używanych do zapobiegania gromadzenia się ładunku elektrostatycznego), rezystywność powierzchniową ρ_s wyznacza się metodą pośrednią, mierząc rezystancję powierzchniową R_s, efektywną długość elektrody pomiarowej l i szerokość szczeliny g. W pomiarach rezystywności powierzchniowej najczęściej stosowanym zestawem jest koncentryczny układ elektrod pierścieniowych (rys. 1). Dla układu koncentrycznych elektrod pierścieniowych (okrągłych) pokazanych na rys. 2, rezystywność powierzchniowa jest definiowana zależnością:

1) $$\rho_s = R_s \cdot \frac{l}{g}$$

w której l jest efektywną długością elektrody pomiarowej, a g – odległością między elektrodami pomiarowymi.

Efektywną długość elektrody pomiarowej określa się wzorem:

2) $$l = \pi(d_1 + g)$$



Rys. 1. Układ elektrod do wyznaczania rezystywności powierzchniowej

Materiał i metody badań

Jako materiał do badań wykorzystano wielościenne nanorurki węglowe, firmy CNT CO. LTD o nazwie handlowej C_{TUBE}. Nanorurki zostały otrzymane metodą CVD. Surowe nanorurki miały długość od 1 do 25 μm, średnicę od 10 do 40 nm, gęstość 0,03 – 0,06 g/cm^3 oraz powierzchnię właściwą równą 150 – 250 m^2/g.

Do wzmocnienia kompozytów użyto oczyszczonych nanorurek węglowych. Oczyszczanie nanorurek przede wszystkim było prowadzone, w celu usunięcia żelaza oraz innych metali użytych jako katalizatorów reakcji i węgla amorficznego. Proces ten prowadzony był w fazie ciekłej z użyciem mieszaniny utleniających stężonych kwasów azotowego i siarkowego. Podczas procesu oczyszczania węgiel amorficzny ulega znacznie szybszemu utlenieniu i degradacji niż niezdefektowane struktury CNTs. Sulfonowane nanorurki jakie powstały w procesie oczyszczania zostały wprowadzone do polimeru.

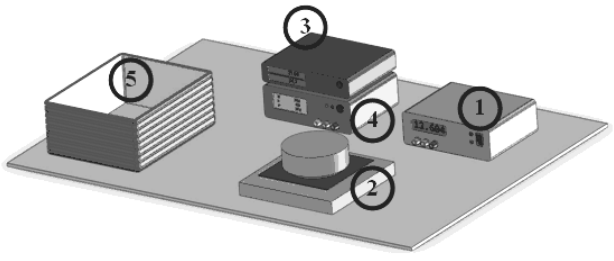
Jako osnowę zastosowano alkohol poliwinylowy (PVA). Kompozyty zostały wytworzone metodą rozpuszczalnikową, czyli za pomocą mieszania w roztworze. Pierwszy etap polegał na wymieszaniu nanorurek z roztworem polimeru, uzyskanym w wyniku rozpuszczenia polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku. Następnie rozpuszczalnik był usuwany poprzez odparowanie. Po samoistnym odparowaniu rozpuszczalnika, kompozyty sieciowano na powietrzu w temperaturze pokojowej przez 30 dni.
Wytworzone kompozyty różniły się zawartością zbrojenia. Skład kompozytów został zamieszczony w tabeli 1.

Tabela 1. Skład objętościowy kompozytów

	Zawartość CNT [%]
Kompozyt 1	50
Kompozyt 2	25
Kompozyt 3	12,5

Przeprowadzono pomiary gęstości każdego kompozytu. Podstawową metodą pomiaru gęstości jest niezależny pomiar masy i objętości próbki. Masa próbek została wyznaczona za pomocą wagi elektronicznej (Δ±0,01g) a objętość próbek prostopadłościennych poprzez pomiar ich wymiarów za pomocą suwmiarki (Δ±0,01mm).

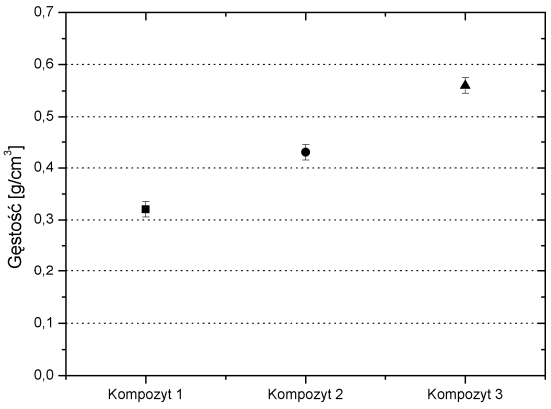
Pomiary rezystywności materiału kompozytowego wykonano na stanowisku, którego schemat zamieszczono na rysunku 2. Stanowisko pomiarowe zostało wyposażone w elektrometr marki Keithley 6417B, umożliwiający wykonywanie precyzyjnych pomiarów prądu powierzchniowego I_s oraz certyfikowane elektrody pomiarowe. Próbka została poddana kondycjonowaniu przez 24 godziny w warunkach 22,5˚C i wilgotności względnej 65%.



Rys. 2. Schemat stanowiska do pomiaru ładunku elektrostatycznego i rezystywności powierzchniowej: 1 – elektrometr programowalny,
2 – zestaw ekranowanych elektrod pierścieniowych,
3 – miernik wilgotności i temperatury, 4 – zasilacz stabilizowany 0÷400 V, 5 – komora kondycjonowania próbek

Wyniki badań

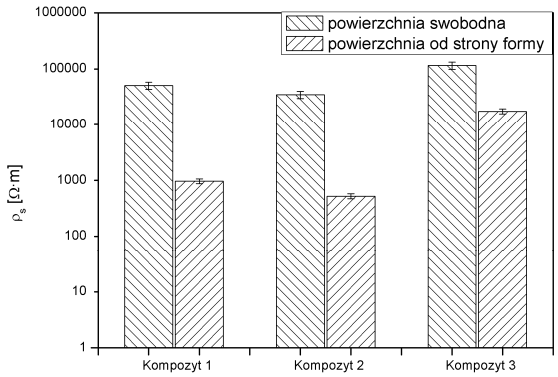
Na wykresie (rysunek 3) została przedstawiona gęstość poszczególnych kompozytów.



Rys. 3. Gęstość poszczególnych kompozytów

Gęstość kompozytu 1 wynosi 0,32 g/cm^3, kompozytu 2 wynosi 0,43 g/cm^3, a kompozyt 3 ma gęstość 0,56 g/cm^3.

Otrzymane wyniki rezystywności powierzchniowej zarówno po stronie kompozytu przylegającej do formy jak i po stronie powierzchni swobodnej, nie mającej kontaktu z formą zostały zilustrowane na rysunku 4.



Rys. 4. Rezystywność powierzchniowa kompozytów w zależności od strony kompozytu

Rezystywność powierzchniowa zmienia się względem powierzchni. Na powierzchni przylegającej do formy odnotowano o ponad rząd wielkości niższe wartości rezystywności od wartości po stronie swobodnej. Średnia wartość rezystywności powierzchniowej ρ_s dla kompozytu 1 od strony formy wynosi 0,97*10^4 Ωm, a od strony swobodnej 5,08*10^4 Ωm. Dla kompozytu 2 wartość rezystywności od strony formy wynosi 0,52*10^4 Ωm, a od strony przeciwnej do formy 3,47*10^4 Ωm. Natomiast dla kompozytu 3 wartości rezystywności powierzchniowej ρ_s wynoszą odpowiednio 1,74*10^4 Ωm oraz 11,53*10^4 Ωm.

Podsumowanie i wnioski

Przedstawione wyniki badań pokazują wyraźną zmianę rezystywności w zależności od powierzchni kompozytów. Zmiany te są prawdopodobnie spowodowane różną prędkością sieciowania kompozytów. Na stronie wierzchniej kompozytów wydzieliły się kryształki pochodzące od akrylanów co zmniejszyło przewodność z danej powierzchni kompozytu. Najlepszymi wartościami przewodności zarówno od strony formy jak i powierzchni swobodnej wykazał się kompozyt 2. Dla niego wartość rezystywności powierzchniowej od strony formy wynosi 0,52*10^4 Ωm, a od strony swobodnej 3,47*10^4 Ωm.

Gęstość kompozytów maleje wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych, gdyż dodatek ten znacznie obniża gęstość osnowy a zarazem przyczynia się do uzyskania niskiej gęstości gotowego kompozytu. Gęstość rzędu 0,3 – 0,4 g/cm^3 jest pożądana jeśli chodzi o przydatność takich kompozytów jako materiał konstrukcyjny.

Jednak jeżeli chodzi o wartości przewodności nie zmieniają się one liniowo wraz ze wzrostem zbrojenia. Dlatego dalsze badania będą miały na celu określić optymalny (pod względem przewodności elektrycznej) procentowy dodatek nanorurek dla poszczególnych rodzajów kompozytów.

LITERATURA

[1] Bystrzejewski M., Huczko A., Procesy oczyszczania nanorurek węglowych, *Wiadomości Chemiczne*, 59 (2005), Nr 5-6, 537-555

[2] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (2001), 56-58

[3] Robertson J., Realistic applications of CNTs, *Materials Today*, 7 (2004), 10, 46-52

[4] Jakubowska M., Łukasik M., Młożniak A., Słoma M., Resistive pressure sensors fabricated from polymer trick film composites containing carbon nanotubes, *Materiały elektroniczne*, 36 (2008), Nr 3, 92-100

[5] Huczko A., Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku, Warszawa (2004)

[6] Zygoń P., Gwoździk M., Peszke J., Nitkiewicz Z., Surface topography of carbon nanotubes posing a reinforcing phase in composite materials, *Kompozyty*, (2012), Nr 4, 262-265

[7] Kwiatkowska M., Broza G., Męcfel J., Sterzyński T., Rosłaniec Z., Otrzymywanie i charakterystyka nanokompozytów polimerowych PBT/nanorurki węglowe, *Kompozyty*, (2005), Nr 2, 99-104

[8] Dang Z. M., Wang L., Yin Y., Zhang Q., Lei Q-Q., Giant dielectric permittivities in functionalized carbon nanotube/electroactive polymer nanocomposites, *Adv. Mat*., 19 (2007), 852-857

[9] Żyłka P., Nanorurki węglowe i kompozyty guma silikonowa-CNT jako materiały elektrodowe dla techniki polimerów elektroaktywnych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), Nr 2, 39-41

[10] Kuliński R., Zawadzka E., Szubzda B., Nanokompozyty PANI/MWCNT jako materiały na elektrody w superkondensatorach, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 241 (2009), 163-174

[11] Wagner H. D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R., Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix, *Appl. Phys. Lett*., 72 (1998), 2, 188-191

[12] Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D., Aligned carbon nanotubes arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite, *Science*, 265 (1994), 1212-1214

[13] Zygoń P., Gwoździk M., Peszke J., Nitkiewicz Z., Jędryka J., Characteristic of polymer composites strengthened with carbon nanotubes, Kompozyty, (2013), Nr 3, 179-184

***Autorzy**: mgr Patrycja Zygoń, Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, E-mail: zygon@wip.pcz.pl; dr inż. Monika Gwoździk, Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, E-mail: gwozdzik@wip.pcz.pl; dr Jerzy Peszke, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Zakład Fizyki Ciała Stałego, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, E-mail: jerzy.peszke@dynamax.pl; prof. dr hab. inż. Zygmunt Nitkiewicz, Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, E-mail: nitkiew@wip.pcz.pl; mgr inż. Adam Jakubas, Politechnika Częstochowska, Wydział Elektryczny, Instytut Telekomunikacji i Kompatybilności Elektromagnetycznej, Al. Armii Krajowej 17, 42-201 Częstochowa, E-mail: adam.jakubas@gmail.com*