

STANISŁAW FRĄCKOWIAK^{*)}, MAREK KOZŁOWSKI

Politechnika Wrocławska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Polimerowe kompozyty elektroprowadzące jako materiały o potencjale sensorycznym

Streszczenie — Sporządzono kompozyty z osnową z polietylenu małej gęstości, polipropylenu lub polistyrenu, z dodatkiem sadzy w ilości 3, 6 bądź 9 % mas. Sadza spełnia w nich rolę elektroprowadzącego napełniacza, który tworząc struktury perkolacyjne umożliwia wytworzenie materiału przewodzącego prąd elektryczny i zastosowanie go w projektowaniu czujników. Oceniono potencjał sensoryczny uzyskanych kompozytów na podstawie pomiaru zmian napięcia elektrycznego próbek wystawionych na wielokrotne działanie rozpuszczalnika (toluenu bądź ksylenu). Analizowano wpływ cyklicznego spęczniania materiału próbki na charakter rejestrowanego sygnału elektrycznego. Wyznaczono lepkość otrzymanych kompozytów w stanie stopionym oraz określono ich właściwości mechaniczne.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, napełniacz elektroprowadzący, sadza, pęcznienie, sensor.

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERIC COMPOSITES AS POTENTIAL SENSOR MATERIALS

Summary — Studies on the modification of polymeric matrix by an electrically conductive filler to obtain electrically conductive composites for use as sensors are presented. Polymers possess a limited ability to conduct electricity and for this reason are often used as insulators (Fig.1). However, filling a polymer with an appropriate amount of conducting filler enables the production of an electrically conductive composite material. The occurrence of the „selective deformation” effect enables the production of a specific structure of the composite. This effect generates a series of changes in the properties in the material under the influence of chemical compounds. Moreover, the electrical conductivity is also changed which in consequence allows the composite to detect chemical substances which come in contact with it. Depending on the type of material used as composite matrix, it is possible to detect specific chemical compounds. The sensory potentials of the obtained composites were determined on the basis of the measured electric current changes taking place in a sample after being repeatedly exposed to a solvent (Fig. 3—9). The repeated analysis cycle consisted, among others of the immersion in the solvent and drying in air of the sample. The influence of multiple swelling of the sensor on the character of the obtained electrical signal was presented. The mechanical properties (Fig. 13—18) and melt rheology (Fig. 10—12) of the composites was also determined.

Key words: polymeric composites, electrically conducting, carbon black, swelling, sensor.

KOMPOZYTY O WŁAŚCIWOŚCIACH SENSORCZNYCH — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Czujnik (sensor) jest to urządzenie przetwarzające bodźce dostarczone przez zjawiska fizyczne na sygnał mierzalny (przeważnie elektryczny), stanowi więc most pomiędzy otoczeniem a urządzeniami pomiarowymi. W ostatnich latach systemy przetwarzania informacji w przemyśle elektronicznym rozwijają się bardzo szybko [1, 2]. Zasadniczy wpływ na tempo tego rozwoju wywiera dostępność tanich, efektywnie działających mikroprocesorów (przetwarzających więcej informacji

w krótszym czasie). Wykorzystanie czujników jest bardzo szerokie: od samochodów poprzez urządzenia AGD aż po zabawki. Sensory gwarantują lepszą funkcjonalność urządzeń i dłuższą ich żywotność, niekiedy zaś umożliwiają spełnienie wymagań określonych normami użytkowymi (np. dotyczących spalin wydzielanych przez silniki spalinowe).

Pierwsze doniesienia o potencjalnym zastosowaniu do detekcji gazów kompozytów z tworzyw polimerowych zawierających napełniacz elektroprowadzący są autorstwa Lundberga i Sundqvista [3] oraz Talika [4]. Badali oni wpływ związków organicznych chloru na właściwości kompozytu PVC z udziałem sadzy. W kolejnych latach taki układ szczegółowo scharakteryzował Lonegran [5]. Obecnie liczne prace dotyczą systemów

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: stanislaw.frackowiak@pwr.wroc.pl

określanych jako „elektroniczne nosy” stanowiących układ czujników umożliwiających monitorowanie składu gazów w wielu dziedzinach przemysłu i życia codziennego [6—9].

Przykładowe zastosowania takich układów to:

- czujniki w postaci cienkich filmów zawierających sadzę do wykrywania chemikaliów w stanie gazowym (magazyny, instalacje przemysłowe);
- czujniki temperatury i ciśnienia (urządzenia przemysłowe, instalacje przeciwpożarowe);
- czujniki do wykrywania przecieków (transport i magazynowanie niebezpiecznych substancji).

Jednym ze zdefiniowanych problemów jest powtarzalność sygnału czujnika, ostatnie prace dowodzą jednak, iż kompozyty tego typu zachowują swoje właściwości pomimo wielokrotnego wystawiania ich na działanie aktywnego czynnika zewnętrznego [10]. Często także stosuje się czujniki jednokrotne, działające jako bezpieczniki. Pod wpływem zewnętrznego czynnika gwałtownie zwiększają one swą rezystywność powodując zanik przepływu prądu elektrycznego, co aktywuje mechanizmy ostrzegawcze. Przykładem użycia jest czujnik przeciwpożarowy, montowany w elemencie konstrukcji budynku. W razie wybuchu pożaru wydzielające się ciepło topi osnowę kompozytu, niszcząc przy tym istniejące ścieżki elektroprzewodzącego napełniacza.

Polimery zawierające elektroprzewodzący napełniacz należą do najtańszych czujników ze względu na cenę zarówno użytych materiałów, jak i sprzętu stosowanego do monitorowania przetworzonego przez nich sygnału [11—13]. Mechanizm działania takich czujników opiera się na rejestrowaniu zmiany napięcia prądu przepływającego przez kompozyt pozostający w kontakcie ze specyficznym czynnikiem zewnętrznym (gaz, ciecz). Pod wpływem aktywnego medium polimerowa osnowa ulega pęcznieniu, co powoduje niszczenie ścieżek elektroprzewodzącego napełniacza i zwiększenie oporności kompozytu. Po usunięciu aktywatora kompozyt odzyskuje pierwotną postać. Taki sensor selektywnie wykrywa media różnego typu, a uprzednia kalibracja umożliwia określenie stężenia zarejestrowanego medium [8]. Wybierając odpowiedni polimer należy się kierować równaniem Scatcharda—Hildebrandta (1), w myśl którego związek ulega działaniu rozpuszczalnika (pęcznienie, rozpuszczanie) wówczas, gdy wartości parametrów rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika są zbliżone.

$$\Delta H_m = \varphi_1 \varphi_2 V (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia mieszania, φ_i — ułamek objętościowy składnika i , δ_i — parametr rozpuszczalności składnika i , V — objętość układu.

Czujniki kwalifikujące się do produkcji masowej powinny się odznaczać dużą selektywnością, sensory wielokrotne muszą ponadto wykazywać odwracalność zachodzących w nich procesów a produkty wytwarzane seryjnie powinny się charakteryzować identycznymi ce-

chami. Kształt czujników winien być stabilny, a materiały tworzące sensor odporne na korozję i warunki atmosferyczne. Przykład omawianego czujnika stanowi kompozyt z udziałem 4 % mas. sadzy, złożony z mieszaniny polimerów składającej się w 45 % mas. z wysokoudarowego polistyrenu (HIPS) i w 55 % mas. z kopolimeru etylen/octan winylu (EVA). Czujnik taki wykazuje powtarzalne zmiany oporności w cyklu wielokrotnego poddawania go działaniu benzenu lub n -heptanu [8, 14].

Kompozyty elektroprzewodzące

W skład kompozytów przewodzących prąd elektryczny wchodzi polimer lub mieszanina polimerów oraz napełniacz elektroprzewodzący. Polimer stanowi osnowę, która decyduje o właściwościach użytkowych, np. wytrzymałości mechanicznej lub dopuszczalnej temperaturze stosowania. Zdyspergowane w osnowie cząstki przewodzące stykając się wzajemnie tworzą ścieżki przewodzące [15, 16]. Jako elektroprzewodzące dodatki stosuje się specjalne gatunki sadz węglowych, rozdrobniony grafit oraz płatki i włókna metaliczne lub metalizowane. Najczęściej używane napełniacze to: nikiel, miedź, żelazo i aluminium, polimery elektroprzewodzące, np. polianilina (PANI) i poliacyetylen oraz węgiel (sadza, włókna węglowe).

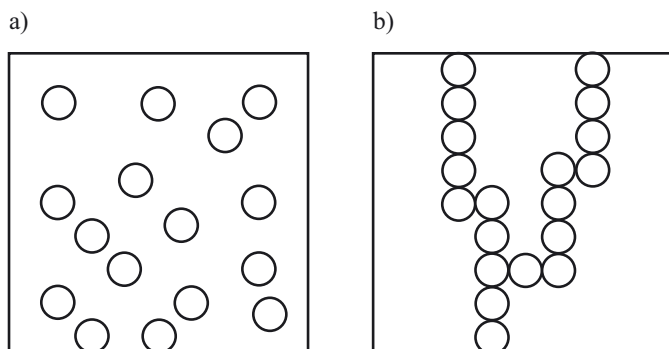
Kompozyty elektroprzewodzące można wytwarzać na drodze [17]:

- wprowadzania napełniaczy do polimeru termoplastycznego w stanie stopionym;
- dodawania napełniaczy przewodzących do ciekłej żywicy termoutwardzalnej;
- mieszania sproszkowanego polimeru z napełniaczem i formowania wyrobu metodą piekania;
- mieszania napełniacza z roztworem polimeru i odparowania rozpuszczalnika (sposób wykorzystywany do uzyskania polimerowych powłok przewodzących);
- dodawania napełniacza do polimeru w postaci lateksu i następną jego koagulację oraz
- wprowadzania do stopu lub roztworu polimeru związków metali poddanych następnie rozkładowi termicznemu lub elektrolitycznemu.

Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące ze względu na swoje zalety (mały ciężar właściwy, zdolność do deformacji oraz łatwość przetworstwa) znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach. Stanowią m.in. warstwę ekranującą w kablach oraz urządzeniach wrażliwych na działanie pola elektromagnetycznego, węzłach i rurach przesyłowych dla mediów podatnych na eksplozję w wyniku gromadzenia ładunków elektrostatycznych, w medycynie, elektronice i motoryzacji.

Teoria perkolacji

Mechanizm przewodnictwa prądu elektrycznego w elektroprzewodzących kompozytach tłumaczy teoria perkolacji. Pojęcie wprowadził w połowie XX wieku



Rys. 1. Schemat tworzenia struktury perkolacyjnej: a — poniżej, b — powyżej progu perkolacji

Fig. 1. Scheme of formation of percolation structure: concentration: a — below and b — above percolation threshold

Flory w modelu żelowania polimerów oraz Broadbent i Hammersley w pracy dotyczącej przenikalności gazów przez pory granulek węgla w maskach przeciwgazowych [18] i szybko zostało ono przyjęte przez inne dziedziny nauki. Według ogólnej definicji perkolacja to „formowanie się ciągłych ścieżek jednego czynnika w środowisku innego”. Stężenie, powyżej którego zachodzi zjawisko ciągłości jednego medium w drugim, określa się mianem progu perkolacji [19]. Owa ciągłość właśnie najczęściej umożliwia przepływ cieczy, prądu elektrycznego, ciepła itp. Zasadę tworzenia struktury perkolacyjnej obrazuje schematycznie rys. 1.

Możliwość utworzenia przepływu w obszarze, w którym występują elementy zdolne do łączenia się z analogicznymi elementami znajdującymi się w otoczeniu określa się mianem prawdopodobieństwa perkolacji.

Teoria perkolacji znalazła zastosowanie w ocenie prawdopodobieństwa takich przepływów jak: przepływ wody w glebie, ognia w pożarach lasów, prądu elektrycznego w izolatorach lub chorób zakaźnych w skupiskach ludzkich.

W elektroprzewodzących kompozytach polimerowych napełnianych sadzą zjawisko perkolacji ma zasadnicze znaczenie, ponieważ pierwsze ścieżki przewodzące tworzą się wówczas, gdy stężenie sadzy jest równe progowi perkolacji. Poszukiwanie progu perkolacji w przypadku kompozytów opartych na polietylenie dużej gęstości (PE-HD), polipropylenie (PP), polistyrenie (PS) lub na mieszaninie polimerów stanowiło przedmiot naszej poprzedniej pracy [20]. Sadzę stosowaliśmy w ilości 2–20 % mas. i oprócz wyników badań oporności przedstawiliśmy charakterystykę wytrzymałościową i reologiczną otrzymanych kompozytów. Naszym celem było określenie takiego zakresu stężenia napełniacza przewodzącego, w którym tworzą się pierwsze ścieżki perkolacyjne. Materiały zawierające napełniacz w ilości odpowiadającej progowi perkolacji mogą służyć do wytwarzania sensorów, m.in. z zastosowaniem odpadów polimerowych — polietylenu małej gęstości (PE-LD) i poli(metakrylanu metylu) [21].

W opisywanej niżej pracy, wykorzystując wcześniejsze doświadczenia, ograniczyliśmy asortyment polimerów osnowy zawężając jednocześnie zakres stężenia napełniacza przewodzącego do 3–9 % mas. i nadaliśmy kompozytom formę korzystną do określenia ich zdolności sensorycznych. Celem badań była ocena możliwości wykorzystania takich materiałów kompozytowych o określonej strukturze do wytwarzania czujników chemicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do sporządzania kompozytów wykorzystano polimery masowego stosowania, tj.: polietylen małej gęstości Malen E (Basell Orlen Polyolefins), polipropylen Malen P S702 (Basell Orlen Polyolefins) oraz polistyren PS SF (Zakłady Chemiczne „Oświęcim”).

Jako napełniacz posłużyła sadza Ketjenblack EC-300J (Akzo Chemicals).

Wykorzystywane rozpuszczalniki (toluen, benzen, ksylen) pochodziły z firmy POCh S.A. Gliwice.

Sporządzanie kompozytów

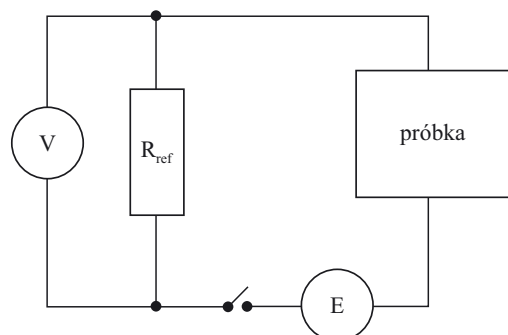
Kompozyty otrzymywano z wcześniej uzyskanych koncentratów zawierających 20 % mas. napełniacza, przy użyciu mieszalnika okresowego Rheomix 600, HAAKE, w warunkach dobranych na podstawie badań własnych. Temperatura komory mieszalnika wynosiła 190 °C a szybkość obrotowa rotorów 60 min⁻¹. Czas mieszania był zależny od wartości momentu obrotowego rejestrowanego w trakcie procesu — mieszanie kończono, gdy wartość momentu się stabilizowała. Zawartość napełniacza w gotowym kompozycie wynosiła 3, 6 lub 9 % mas.

Wytwarzanie próbek do badań

Próbki do badań właściwości elektrycznych oraz reologicznych otrzymywano metodą prasowania zaś do badań wytrzymałościowych — metodą wtryskiwania. Ocenę właściwości sensorycznych przeprowadzono na próbkach w postaci pręcików o średnicy 1 mm, uzyskanych na drodze wytlaczania.

Metody badań

— Potencjał sensoryczny kompozytów oceniano na podstawie cyklicznych pomiarów napięcia prądu elektrycznego na końcach próbki w kształcie pręcika wystawionej na działanie rozpuszczalnika, w układzie pomiarowym wyposażonym w elektrometr Keithley 2000 (rys. 2). Czas powtarzanych cykli dobierano w zależności od rodzaju polimeru osnowy i użytego rozpuszczalnika.



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego: V — zasilacz, E — elektrometr, R_{ref} — opornik referencyjny
 Fig. 2. Scheme of the measuring system: V — power supply, E — electrometer, R_{ref} — referential resistivity

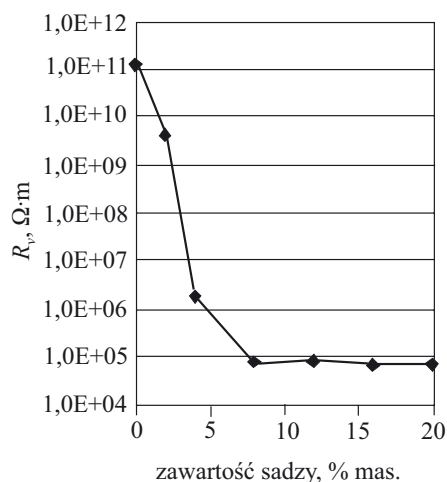
— Właściwości reologiczne określano za pomocą reometru oscylacyjnego Rotovisco RT-20, HAAKE, pracującego w układzie płytka-płytko, w temp. 190 °C.

— Wytrzymałość mechaniczną wyznaczano podczas jednoosiowego rozciągania przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Lloyd LR10K. Prędkość przesuwu belki wynosiła 50 mm/min.

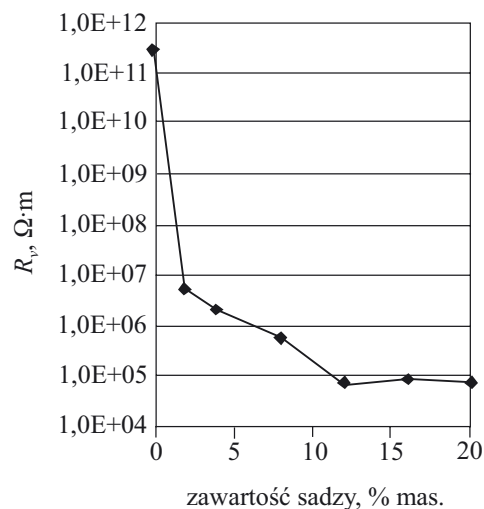
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Próg perkolacji

Podstawowe znaczenie w projektowaniu materiałów elektroprzewodzących potencjalnie przeznaczonych do wytwarzania sensorów ma wyznaczenie ich progu perkolacji. W tym celu określono zależność oporności skrośnej kompozytów od zawartości napełniacza. Wyniki przedstawione na rys. 3–5 pozwoliły na wyznaczenie progu perkolacji, który odpowiada udziałowi 2 % mas. sadzy w kompozycie PS, 2 % mas. sadzy w przypadku

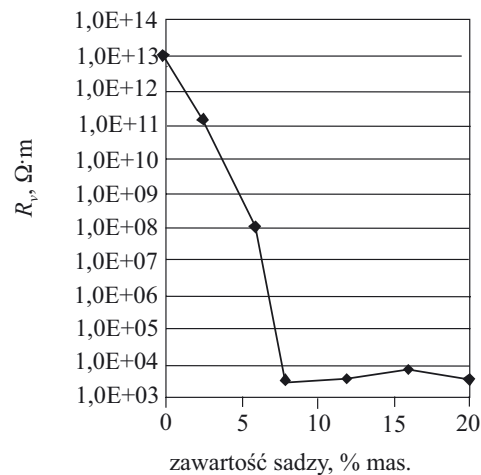


Rys. 3. Rezystywność kompozytów na osnowie PS w zależności od zawartości sadzy
 Fig. 3. Electrical resistivity of PS-based composites modified with carbon black



Rys. 4. Rezystywność kompozytów na osnowie PP w zależności od zawartości sadzy

Fig. 4. Electrical resistivity of PP-based composites modified with carbon black



Rys. 5. Rezystywność kompozytów na osnowie PE-LD w zależności od zawartości sadzy

Fig. 5. Electrical resistivity of PE-LD-based composites modified with carbon black

osnowy PP i 4 % mas. sadzy w odniesieniu do kompozytu na podstawie PE-LD.

Na formowanie ścieżek przewodzących napełniacza w osnowie w istotny sposób wpływa rodzaj polimeru stanowiącego osnowę i stopień jego krystaliczności.

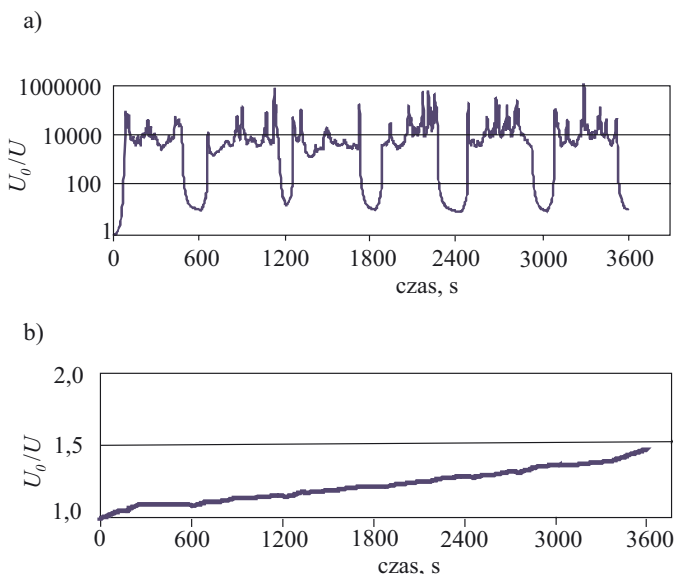
Napięcie względne w kompozytach

Za podstawowe kryterium przydatności kompozytów do zastosowań sensorycznych przyjęto wartość i powtarzalność mierzonego względnego napięcia prądu elektrycznego (U_0/U) odpowiadającą zmianom oporności elektrycznej próbki. Potencjał sensoryczny wykazują kompozyty reagujące wyraźnym sygnałem pojawiającym się w krótkim czasie od wystawienia na działanie selektywnie wywołującego go czynnika, nato-

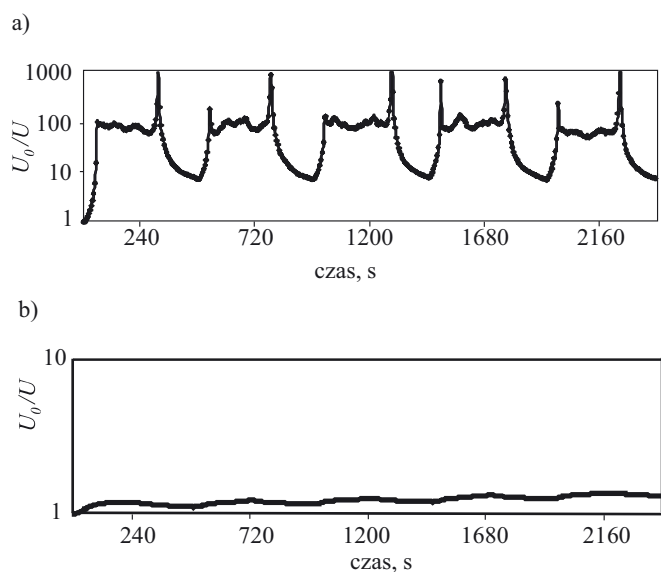
miast na czujniki wielokrotnie nadają się materiały reagujące w sposób powtarzalny na okresowo ponawiane warunki inicjujące sygnał.

Kompozyty z osnową PE-LD

Określając potencjał sensoryczny kompozytów z PE-LD zbadano wpływ zawartości sadzy na ich przewodnictwo elektryczne. Próbkę zanurzano w ksylenie lub w toluenie ponieważ wartości parametrów rozpuszczalności tych rozpuszczalników są zbliżone do param-



Rys. 6. Napięcie względne kompozytów PE-LD zawierających 3 % mas. (a) i 9 % mas. (b) sadzy, zanurzanych w ksylenie
Fig. 6. Relative voltage of PE-LD composites containing 3 wt. % (a) and 9 wt. % (b) of carbon black immersed in xylene



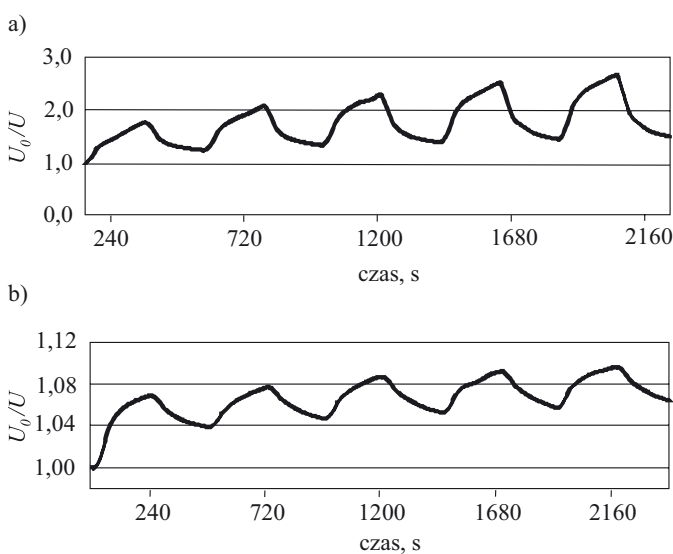
Rys. 7. Napięcie względne kompozytów PE-LD zawierających 3 % mas. (a) i 9 % mas. (b) sadzy, zanurzanych w toluenie
Fig. 7. Relative voltage of PE-LD composites containing 3 wt. % (a) and 9 wt. % (b) of carbon black immersed in toluene

tru rozpuszczalności polietylenu. W takich warunkach entalpia mieszania jest niewielka, a proces penetracji cieczy w głąb polimeru postępuje stosunkowo szybko.

Kompozyty elektroprowadzące na osnowie PE-LD wykazują dużą wrażliwość na działanie zarówno toluenu, jak i ksylenu (rys. 6 i 7). Oba rozpuszczalniki powodują zwiększenie (nawet do czterech rzędów wielkości) oporności kompozytów. Świadczy to o niszczeniu pierwszych ścieżek przewodzących w osnowie polimerowej wskutek jej pęcznienia, a w wyniku tego zjawiska materiał znowu staje się izolatorem. Proces odtwarzania ścieżek przewodzących obserwowano po odparowaniu cieczy spęczniającej. Cykl wystawiania próbek na działanie ksylenu powtarzano przez godzinę. Co pięć minut próbkę zanurzano, a następnie wyjmowano z rozpuszczalnika. W przypadku zastosowania toluenu czas trwania testu ograniczono do 40 min oraz skrócono czas pomiędzy zanurzeniami do 4 min.

Stwierdzono, że o jakości otrzymanego sygnału decyduje zawartość sadzy w kompozycie. W przypadku niewielkiego (na progu perkolacji) udziału napełniacza obserwuje się duży i niemal natychmiastowy skok oporności. Reakcja taka nie następuje, gdy zawartość sadzy znacznie przekracza próg perkolacji (9 % mas.). Pęcznienie polimerowej osnowy kompozytu z 9-proc. udziałem sadzy powoduje wprawdzie rozluźnienie jego struktury, ale wobec dużej ilości cząstek elektroprowadzących nie prowadzi do przerwania wszystkich ścieżek napełniacza, perkolujących w osnowie.

Nie stwierdzono pogorszenia jakości sygnału wraz z liczbą cykli zanurzania kompozytu. Interwał zmian oporności kompozytu zawierającego 3 % mas. sadzy, zanurzonego zarówno w toluenie, jak i w ksylenie zachowuje powtarzalność.



Rys. 8. Napięcie względne kompozytów PP zawierających 3 % mas. (a) i 6 % mas. (b) sadzy zanurzanych w toluenie
Fig. 8. Relative voltage of PP composites containing 3 wt. % (a) and 6 wt. % (b) of carbon black immersed in toluene

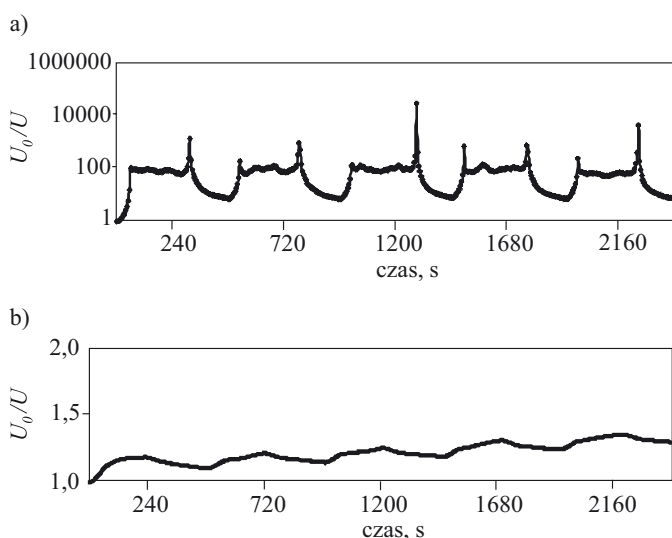
Kompozyty z osnową z PP

Potencjał sensoryczny kompozytów na osnowie poli-propylenu wyznaczano w teście obejmującym 4-minutowe cykle zanurzania/wynurzania, w łącznym czasie 40 min.

Sygnał kompozytu po wysuszeniu różni się od sygnału sprzed zanurzenia (rys. 8). Można zaobserwować zwiększenie wartości napięcia względnego kompozytu wraz z każdym cyklem wystawiania go na działanie rozpuszczalnika. Prawdopodobnie wynika to z niecałkowitego odparowania rozpuszczalnika ze struktury kompozytu, lub też z wpływu fazy krystalicznej poli-propylenu na ponowne formowanie elektroprowadzących ścieżek sadzy. Efekt postępujących w cyklach zmian wartości napięcia bazowego można wyeliminować wykorzystując układ pomiarowy analizujący jedynie względny wzrost napięcia w każdym cyklu. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że kompozyty polipropylenu z sadzą są materiałami przydatnymi do wytwarzania wielokrotnych czujników chemicznych.

Kompozyty z osnową z PS

Potencjał sensoryczny kompozytów na osnowie polistyrenu oceniano na podstawie ich reakcji na zanurzenie w toluenie (rys. 9). Zanurzenie w toluenie powoduje szybki i powtarzalny wzrost oporności materiału próbki. Zwiększenie oporności kompozytów z udziałem sadzy określonym progiem perkolacji sięga trzech—czterech rzędów wielkości. Nie odnotowano przy tym zmiany przewodnictwa w następujących po sobie cyklach zanurzeń, co pozwala zakwalifikować te kompozyty do materiałów, które można wykorzystywać przy projektowaniu czujników wielokrotnych.

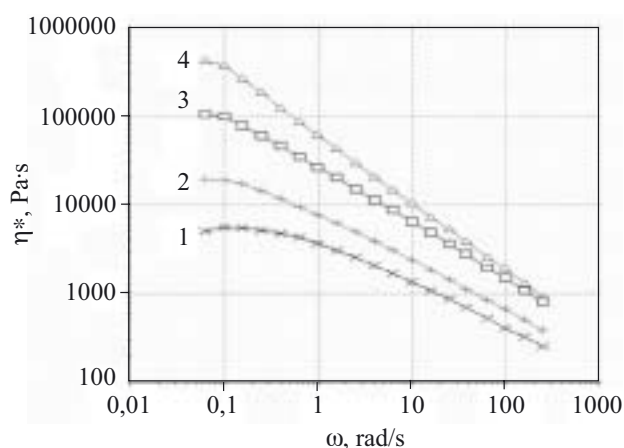


Rys. 9. Napięcie względne kompozytów PS zawierających 3 % mas. (a) i 9 % mas. (b) sadzy zanurzanych w toluenie
Fig. 9. Relative voltage of PP composites containing 3 wt. % (a) and 9 wt. % (b) of carbon black immersed in toluene

W przypadku kompozytów PS zawierających 9 % mas. sadzy wystawionych na działanie toluenu, obserwuje się sygnał informujący o obecności rozpuszczalnika, ponieważ jednak maksymalna jego wielkość sięga ok. 20 % wartości początkowej, to taki kompozyt jest mniej atrakcyjny z punktu widzenia projektowania sensorów.

Właściwości reologiczne

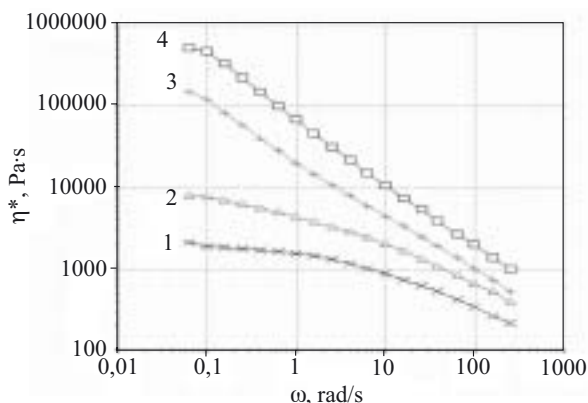
Badania reologiczne pozwalają na ocenę, w jakim stopniu obecność napełniacza w kompozycie może utrudniać wytwarzanie wyrobów o założonej charakterystyce geometrycznej. Zaobserwowano typowe dla kompozytów polimerowych zwiększenie lepkości w funkcji zawartości napełniacza. Efekt ten z reguły jest najlepiej widoczny w przypadku małych prędkości kątowych [21]. Udział 9 % mas. sadzy powoduje wzrost lepkości kompozytu o 2 rzędy wielkości w porównaniu z lepkością niemodyfikowanego PE-LD (rys. 10), co sugeruje możliwość występowania problemów w procesie formowania wyrobów o skomplikowanym kształcie.



Rys. 10. Krzywe lepkości kompozytów PE-LD ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 — PE-LD, 2 — PE-LD + 3 % mas. sadzy, 3 — PE-LD + 6 % mas. sadzy, 4 — PE-LD + 9 % mas. sadzy
Fig. 10. Melt viscosity of PE-LD composites ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1 — PE-LD, 2 — PE-LD with 3 wt. % carbon black, 3 — PE-LD with 6 wt. % carbon black, 4 — PE-LD with 9 wt. % carbon black

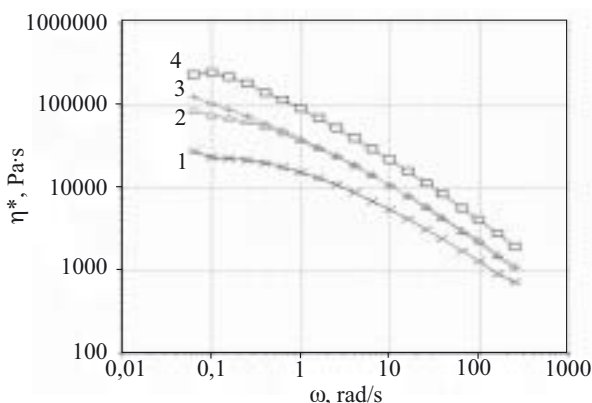
W zakresie małych prędkości kątowych, niemodyfikowany polipropylen wykazuje charakter płynięcia bliski newtonowskiemu (rys. 11). Dodanie 3 % mas. sadzy powoduje zwiększenie lepkości kompozycji, właściwe stabilnym układom polimer-napełniacz. Cząsteczki sadzy wprowadzone do osnowy polipropylenu zwiększają tarcie wewnętrzne, nie ograniczają jednak ruchu makrocząstek polimeru.

W przypadku polistyrenu wąski zakres prędkości kąto-wej, w którym wykazuje on charakterystykę zbliżo-



Rys. 11. Krzywe lepkości kompozytów PP ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 — PP, 2 — PP + 3 % mas. sadzy, 3 — PP + 6 % mas. sadzy, 4 — PP + 9 % mas. sadzy

Fig. 11. Melt viscosity of PP composites ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1 — PP, 2 — PP with 3 wt. % carbon black, 3 — PP with 6 wt. % carbon black, 4 — PP with 9 wt. % carbon black



Rys. 12. Krzywe lepkości kompozytów PS ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 — PS, 2 — PS + 3 % mas. sadzy, 3 — PS + 6 % mas. sadzy, 4 — PS + 9 % mas. sadzy

Fig. 12. Melt viscosity of PS composites ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1 — PS, 2 — PS with 3 wt. % carbon black, 3 — PS with 6 wt. % carbon black, 4 — PS with 9 wt. % carbon black

ną do cieczy newtonowskiej (rys. 12), wynika ze struktury tego polimeru. Obecność sadzy w kompozytach powoduje zwiększenie lepkości, co wiąże się jak wiadomo z dystrybucją napełniacza w osnowie polimerowej i zwiększonymi oporami płynięcia.

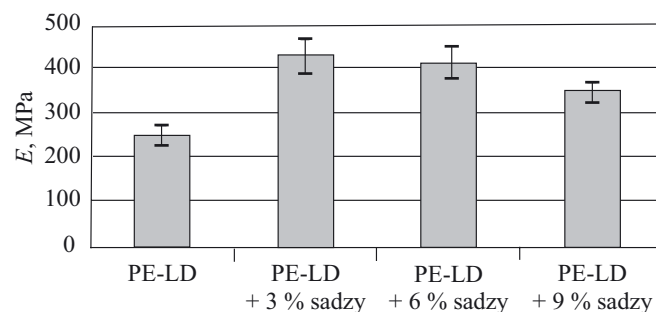
Zjawisko wzrostu lepkości kompozycji z udziałem napełniacza jest skutkiem bardzo rozwiniętej powierzchni cząsteczek sadzy, oraz ich skłonnością do formowania agregatów. Jak zaobserwowano, wyznaczone w warunkach dużej prędkości kątowej wartości lepkości wykazują mniejsze różnice. Jest to spowodowane niszczeniem agregatów oraz wytworzonych przez napełniacz sieci perkolacyjnych, a także orientacją polimerowej osnowy. Duża prędkość kątowa generuje większe naprężenia działające na próbkę i zwiększa prawdopodobieństwo porządkowania makrocząsteczek w polu przepływu.

Wytrzymałość mechaniczna

Badane właściwości mechaniczne kompozytów posłużyły do oceny możliwości wytwarzania z nich czujników jako elementów samonośnych a także ocenę wpływu zawartości napełniacza oraz rodzaju materiału osnowy na strukturę otrzymanego kompozytu.

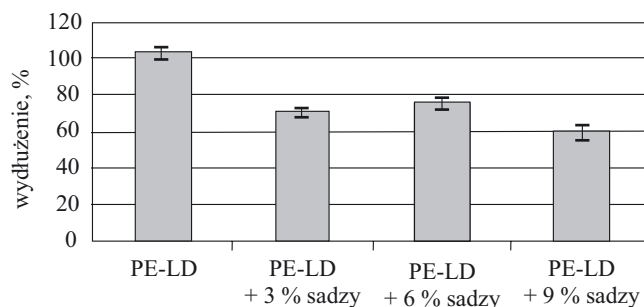
Obserwowane zwiększenie modułu Younga (rys. 13) jest spowodowane wzmacniającym działaniem cząsteczek sadzy, blokujących proces orientacji polimeru i utrudniających lub wręcz uniemożliwiających rozwijanie się łańcuchów związków wielocząsteczkowych.

Znaczna wartość wydłużenia osnowy (rys. 14) wynika z dużej ciągliwości polietylenu. W trakcie pomiaru tworzy się przewężenie, maleje przekrój aktywny próbki i siła wymagana do dalszego jej rozciągania. W przypadku kompozytów zawierających sadzę takie przewężenie nie występuje, dlatego też wartość odkształcenia pod największym obciążeniem jest zazwyczaj równa odkształceniu w chwili zerwania próbki. Cząsteczki sadzy wprowadzone do osnowy polimerowej stanowią nieciągłości podczas przenoszenia przez kompozyt obciążeń mechanicznych, w których następuje koncentracja naprężeń i zapoczątkowanie zjawiska pęknięcia. Tak więc obecność napełniacza w kompozycie powoduje także zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu.



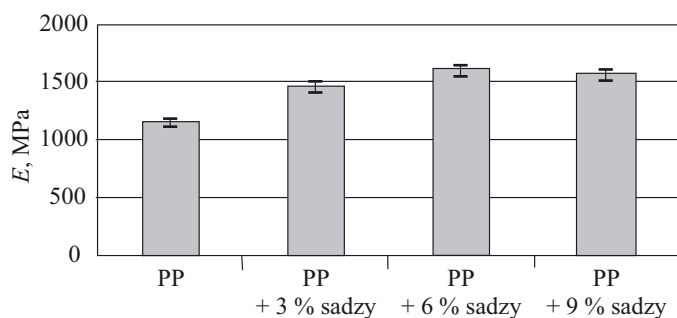
Rys. 13. Moduł Younga kompozytów PE-LD o różnej zawartości sadzy

Fig. 13. Young's modulus of PE-LD composites with differing carbon black loading



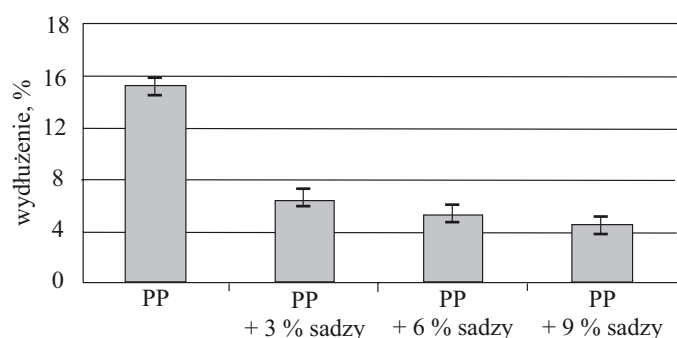
Rys. 14. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PE-LD o różnej zawartości sadzy

Fig. 14. Elongation at break of PE-LD composites with differing carbon black loading



Rys. 15. Moduł Younga kompozytów PP o różnej zawartości sadzy

Fig. 15. Young's modulus of PP composites with differing carbon black loading

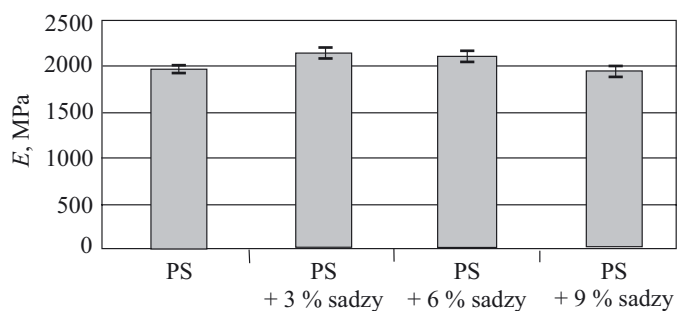


Rys. 16. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PP o różnej zawartości sadzy

Fig. 16. Elongation at break of PP composites with differing carbon black loading

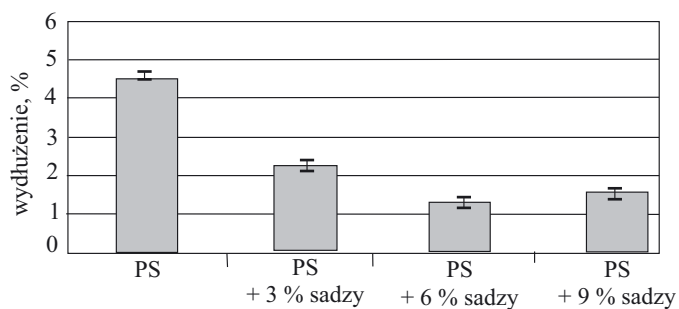
Dodatek sadzy do polipropylenu również zwiększa jego wytrzymałość (rys. 15, 16) a mechanizm tego zjawiska jest podobny, jak w przypadku polietylenu. Efekt wzmocnienia osnowy PP cząsteczkami sadzy jest zwiększony częściowo krystaliczną strukturą polipropylenu.

Wzmocnienia nie obserwuje się natomiast w odniesieniu do polistyrenu, który jest polimerem o strukturze amorficznej. Taka struktura wpływa zarówno na ilość dodanej sadzy konieczną dla uzyskania pierwszej ścież-



Rys. 17. Moduł Younga kompozytów PS o różnej zawartości sadzy

Fig. 17. Young's modulus of PS composites with differing carbon black loading



Rys. 18. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów PS o różnej zawartości sadzy

Fig. 18. Elongation at break of PS composites with differing carbon black loading

ki napelnacza w osnowie, jak i na właściwości mechaniczne gotowego kompozytu (rys. 17 i 18).

Obecne w osnowie PS aglomeraty sadzy są korzystne ze względu na proces przewodzenia prądu elektrycznego, nie przenoszą jednak obciążeń mechanicznych podczas rozciągania, co powoduje zmniejszenie zdolności kompozytu do deformacji.

PODSUMOWANIE

Wykazano, że wybrane, napelniane sadzą kompozyty mogą być potencjalnie zastosowane w projektowaniu czujników wykrywających obecność niektórych rozpuszczalników. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż najważniejszym parametrem, którego znajomość pozwala na wytworzenie czujnika jest precyzyjnie określony próg perkolacji czynnika przewodzącego w danej osnowie polimerowej.

Niezależnie od rodzaju polimeru osnowy, kompozyty, w których zawartość sadzy jest równa lub nieznacznie większa niż wartość progu perkolacji, wykazują duże napięcie względne (U_0/U) a jednocześnie powtarzalny sygnał obecności rozpuszczalnika. Powtarzalność sygnału pozwala na przedłużenie żywotności czujnika, obniżając koszty związane z jego wymianą.

Materiały o najlepszej charakterystyce elektrycznej w obecności rozpuszczalnika organicznego (krótki czas reakcji, duże zmiany oporności względnej, powtarzalność zmian w warunkach wielokrotnego wystawiania na działanie rozpuszczalnika) otrzymano z kompozytów, w których zawartość napelnacza była bliska progowi perkolacji.

Badane kompozyty wykazują duże wartości modułu Younga. Zwiększenie ich sztywności wraz z udziałem sadzy ogranicza wpływ odkształceń plastycznych czujnika na moc i jakość jego sygnału.

Zasady projektowania i technika wytwarzania kompozytów polimerowych spełniających wymagania istotne z punktu widzenia sensoryki, stanowią platformę do dalszych prac w dziedzinie polimerowych czujników selektywnych.

LITERATURA

1. Utrata-Wesolek A., Trzebicka B., Dworak A.: *Polimery* 2008, **53**, 717.
2. Szczurek A.: „Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
3. Lundberg B., Sundqvist B. J.: *Appl. Phys.* 1992, **60**, 1074.
4. Talik P., Zabkowska-Waclawek M., Waclawek W.: *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 6807.
5. Lonergan M. C., Severin E. J., Dolman B. J.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 2298.
6. Ezquerro T. A., Martinez-Salazar J., Balta Calleja F. J.: *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, **5**, 1065.
7. Ruschau G. R., Newnham R. E., Runt R., Smith B. E.: *Sens. Actuators* 1989, **20**, 269.
8. Narkis M., Srivastava S., Tchoudakov R., Breuer O.: *Synth. Metals* 2000, **113**, 29.
9. Sobański T., Szczurek A., Nitsch K., Licznarski B., Radwan W.: *Sens. Actuators* 2006, **B116**, 207.
10. Lauf R. J., Hoffheins B. S.: *Fuel* 1991, **70**, 935.
11. Wang X., Chung D. L. L.: *Carbon* 1997, **35**, 1649.
12. Pisanelli A. M., Qutob A. A., Travers P., Szysko S.: *Life Chemistry Reports* 1994, **11**, 303.
13. Gardner J. W., Hines E. L.: *Meas. Sci. Technol.* 1990, **1**, 446.
14. Chung D. L. L.: *Materials Today* 2002, **5**, 30.
15. Kozłowski M.: *Polym. Networks Blends* 1995, **5**, 163.
16. Królikowski W.: „Polimerowe materiały specjalne”, Wyd. Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.
17. Mamunia Ye. P., Davydenko V. V.: *Europ. Polym. J.* 2002, **38**, 1887.
18. Medalia A. I.: *Rubber Chem. Technol.* 1986, **59**, 432.
19. Simmons J. G.: *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, 1793.
20. Kozłowski M., Frackowiak S.: *Sens. Actuators* 2005, **B109**, 141.
21. Kozłowski M., Frackowiak S.: *Mod. Polym. Mater. Environ. Appl.* 2008, **3**, 55.
22. Hausnerova B., Honkova N., Lengalova A., Kitano T., Saha P.: *Polimery* 2008, **53**, 507.

Otrzymano 16 II 2009 r.