

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

**ELEKTRICKÁ VODIVOST DVOUSLOŽKOVÝCH
KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ
V OBLASTI PRAHU PERKOLACE**

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF TWO-COMPONENT
COMPOSITES AT THE PERCOLATION THRESHOLD

Zkrácená verze habilitační práce



BRNO 2004

KLÍČOVÁ SLOVA

práh perkolace, uhlíková vlákna, elektrické vlastnosti kompozitů

KEY WORDS

threshold of percolation, carbon fibers, electrical properties of composites

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

oddělení pro vědu a výzkum FSI VUT v Brně

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA	4
1 ÚVOD.....	5
2 CO JE TO PRÁH PERKOLACE A SOUVISEJÍCÍ POJMY	6
3 STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	10
4 STŘÍDAVÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	14
5 NESTABILITA ELEKTRICKÉ VODIVOSTI PŘI VÝROBĚ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	17
6 PRÁH PERKOLACE A VYTVRZOVACÍ REAKCE PŘI SÍŤOVÁNÍ MATERIÁLŮ NA BÁZI KOLAGENU	20
7 ZÁVĚR.....	22
8 LITERATURA	23

PŘEDSTAVENÍ AUTORA



Vojtěch Křesálek se narodil v roce 1952 ve Valašských Kloboukách. Zde také v letech 1967-1970 studoval na Střední všeobecně vzdělávací škole. V roce 1976 ukončil studium fyzikální elektroniky na Přírodovědecké fakultě UJEP v Brně.

V letech 1977 – 1990 pracoval ve vědecko-výzkumné základně armády, kde kromě projekčních prací v oblasti konstrukce optoelektronických zařízení se věnoval především studiu statistické optiky, detekci a měření slabých toků záření a zkoumání fluktuací světelných polí a jejich aplikacemi. V roce 1979 obhájil na Přírodovědecké fakultě UJEP v Brně rigorozní práci na téma měření malých posuvů těles pomocí skvrnkové interferometrie a v roce 1984 obhájil na VAAZ v Brně kandidátskou disertační práci „Určení rozlišovací schopnosti optických zobrazovacích systémů pomocí statistických vlastností jevů koherentní zrnitosti“. V dalších letech se především zabýval studiem dynamického chování jevu koherentní zrnitosti.

Po příchodu na FT VUT v roce 1990 změnil obor své činnosti a začal se zabývat elektrickými vlastnostmi kompozitních (heterogenních) materiálů, zvláště kompozitů na bázi polymer-uhlíkové vlákno. Jejich studium zaměřil na oblast prahu perkolace, kde studoval nestability těchto systémů a zvýšení fluktuací elektrické vodivosti v této oblasti. Zabýval se také studiem kinetiky síťovacích reakcí reaktoplastů a polymerů na bázi kolagenu pomocí impedanční spektroskopie a studiem nanokompozitních materiálů na bázi montmorilonitu a polymerní matrice.. Po nastoupení na Katedru fyziky a materiálového inženýrství vybudoval laboratoř pro studium elektrických vlastností polymerních látek. Zavedl novou přednášku "Technická měření" včetně laboratoří a „Environmentální fyzika“, kde se zabývá vlivem fyzikálních polí na životní prostředí.

V roce 1993 absolvoval stáž ve Švédsku na Chalmers University of Technology, Dept.of Polymeric Materials, 15. 9. – 17. 12. 1993, kde se věnoval vývoji dielektrického materiálu s vysokým obsahem krátkých uhlíkových vláken. Tento materiál byl určen pro použití v oblasti absorpce elektromagnetických vln a potlačení přeslechů mezi datovými kanály v elektronických obvodech.

V letech 1993-1998 pracoval jako vedoucí Katedry fyziky a materiálového inženýrství na FT VUT ve Zlíně. Poté přešel na Institut informačních technologií, kde působil jako vedoucí Ústavu řízení technologických procesů (2001 - 2004) a nyní vede nově vzniklý Ústav elektrotechniky a měření. Přednáší úvod do měření a sensoriky v rámci technických prostředků automatizace. Vědecký zájem je soustředěn na studium transportních vlastností heterogenních nanokrystalických systémů.

Do roku 1990 publikovat nemohl, takže většina publikací se týká až elektrických vlastností kompozitních materiálů (heterogenních dielektrik).

1 ÚVOD

Elektrická vodivost je materiálová vlastnost s největším rozsahem hodnot, který se rozprostírá na více než 24 řádech, za běžných podmínek (nebude zde hovořeno o supravodivosti a jiných exotických prostředích typu nitra hvězd apod.). U stříbra je objemová rezistivita rovna $1,6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ a u polystyrenu je větší než $10^{16} \Omega \cdot \text{m}$. Tento rozsah je dán jednak velikostí elementárního náboje a počtem nosičů náboje v objemové jednotce a strukturou materiálu, ve kterém se nosiče náboje pohybují. O elektrické vodivosti jednotlivých typů materiálů bylo napsáno velké množství knih a o významu této materiálové vlastnosti v posledních stoletích svědčí elektrotechnický průmysl a informatika obecně. Požadavky na materiály se zadanou elektrickou vodivostí se objevují v různých průmyslových oblastech. Je tedy zajímavá otázka „**Je možno sestavit materiál s libovolnou elektrickou vodivostí? Omezenou pouze výše uvedenými hodnotami stříbra a polystyrenu?**“

Na tuto celkem jednoduchou otázku se budeme snažit dát v práci odpověď, která nebude ani jednoznačná ani jednoduchá. V celé práci se budeme zabývat pouze elektrickou vodivostí a proto bude hovořeno pouze o vodivosti.

Představme si izolant, do kterého budeme vmíchat elektrovedivé plnivo. Bude nás zajímat závislost elektrické vodivosti na koncentraci. Vodivost materiálu se při malém množství příměsi bude pohybovat poblíž hodnoty vlastní matrice a se stoupajícím objemovým zlomkem bude mírně růst. Při dalším zvyšování dosáhneme oblasti, kdy příměs začne vytvářet vodivé cestičky přes celý vzorek a vodivost materiálu se začne výrazně zvětšovat, této oblasti se říká oblast prahu perkolace. Po jejím překonání vodivost se přiblíží vodivosti příměsi a s koncentrací neustále roste, ale už ne tak výrazně, jako v oblasti prahu perkolace. Pod prahem perkolace má na hodnotu vodivosti dominantní vliv vodivost matrice, nad prahem perkolace je dominantní vliv příměsi a v oblasti prahu perkolace se to „nějak míchá“.

Poloha perkolačního prahu závisí především na tvaru plniva a na struktuře, kterou plnivo vytvoří, tedy na technologii přípravy vzorku. Všechny popisy se začínají soustřeďovat na využití škálovacích zákonů, renormalizačních postupů a zákonů universality. V předložené práci se zabýváme materiály na bázi uhlíkových vláken s polymerní matricí. Další skupinou materiálů, o kterých se zmiňujeme, jsou materiály na bázi kolagenu. Na první pohled naprosto nesouvislá směs. Ve všech se ale objevuje chování, které je možno vysvětlovat v pojmech prahu perkolace či pojmech příbuzných. U všech vzniká nárůst fluktuací v oblasti prahu perkolace a to nás právě zajímá nejvíce, jelikož z hlediska přípravy je právě tato vlastnost důležitá.

2 CO JE TO PRÁH PERKOLACE A SOUVISEJÍCÍ POJMY

Co je to kritický jev. Ukážeme si to na systému, který je z historických důvodů nejnámější a nejprozkoumanější. Uvažujme tyčový magnet, který charakterizujeme magnetizací M , což je parametr fenomenologický. Toto je důležité si připomenout, jelikož se velmi často stává i ve fyzikální literatuře, že se zapomíná experimentální základ pojmů a operuje se již pouze s pojmy a s jejich vlastnosti, které jsou dány pouze chcením autorů, čímž fyzika přestává být přírodní vědou a blíží se filosofii či matematice.

Pokud budeme tento magnet zahřívat, M se bude zmenšovat až při určité teplotě T_c , které říkáme kritická M dosáhne nuly. Tento přechod je velmi ostrý a směrnice závislosti M na T se v okolí T_c blíží nekonečnu. Takovému singulárnímu chování říkáme kritický jev.

Je nutno říci, že se jedná o velké spektrum jevů a přestože jsou studovány hodně dlouho [1], [2], nejsme schopni doposud vypočítat hodnotu T_c ani v tom případě, známe-li docela dobře mikroskopický model interakce elementárních magnetických momentů v krystalové mřížce. Pro 2-D systémy (Isingův model) se ještě dá ledacos vypočítat a neustále se těchto několik případů uvádí, ale pro 3-D systémy docházíme k velkým matematickým problémům. Podivuhodné je to, že chování naprosto odlišných systémů vykazuje velmi podobné průběhy závislostí a numerické hodnoty tzv. kritických exponentů jsou velmi blízké.

Vrátíme-li se k magnetu, pak můžeme získat empiricky závislosti pro specifické teplo $C_H \sim \varepsilon^{-\alpha}$, pro $M^2 \sim \varepsilon^{2\beta}$, a pro susceptibilitu $\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$, kde $\varepsilon \equiv (T - T_c)/T_c$ je redukováná teplota. Navíc pro kritické exponenty platí vztah $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

Takto definovaným vztahům říkáme škálovací zákony, exponentům kritické exponenty.

Zajímavost škálovacích zákonů vynikne ještě lépe z následujícího. Popíšeme-li stav systému funkcí $M = M(H, \varepsilon)$. M je funkcí intenzity magnetického pole a redukováné teploty. Celou množinu těchto křivek lze převést do jedné tak, že vyneseme závislost M děleno H na nějakou mocninu versus ε děleno H na nějakou jinou mocninu. Proč to tak funguje není úplně jasné, ale pravdou je, že tento škálovací postup je potvrzen obrovským počtem experimentálních dat, fyzikou elementárních částic počínaje a strukturou galaxií konče.

Jestliže dokážeme experimentální data svázat škálovacím mechanismem do jedné společné křivky se stejnými kritickými exponenty, řekneme, že tyto systémy patří do stejné třídy universalit.

Popíšme si nyní perkolační problém, který je potřebný k popisu našich systémů. Původ slova perkolace je v latině, per = skrz, colere = procezoval. Předpokládejme, že máme d-rozměrnou nekonečně velkou mřížku. Počet hran v této mřížce je popsán objemovým zlomkem o hodnotě p . Pokud je p malé, většina obsazených hran (spojů mezi uzly mřížky) je obklopena prázdnými spoji. Nechme p narůstat. Spojnice uzlů začnou vytvářet klastrovou strukturu.

Velikost klastrů můžeme charakterizovat například jejich korelační délkou $\xi(p)$ (předpokládáme samozřejmě izotropní prostředí). Jak p vzrůstá, $\xi(p)$ roste také a pro určitou hodnotu p_c diverguje, alespoň jeden klustr proroste celou mřížkou nekonečně velkého vzorku. Korelační délka $\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}$ a pro $p \geq p_c$ je kromě mnoha konečných klastrů vždy přítomen alespoň jeden nekonečně velký. Říkáme, že došlo k perkolačnímu fázovému přechodu a hodnotu p_c nazýváme prahem perkolace. Porovnáme-li tento vzorec se vzorcem uvedenými dříve, vidíme, že zde redukovanou teplotu $\varepsilon \equiv (T - T_c)/T_c$ nahradila veličina $(p_c - p)/p_c$. Velikost exponentu ν závisí pouze na dimenzi modelu d , numerická hodnota perkolačního prahu (prahu propojení) p_c závisí na d a na typu mřížky (tvaru a rozměrech elektrovedivé příměsi).

Nutno poznamenat, že kritických exponentů existuje celá řada a to vždy podle veličiny, kterou zkoumáme a také podle statistických momentů této veličiny.

Velmi pěkný popis fázových přechodů včetně Isingova modelu a příslušných aproximací lze najít v [3].

Z hlediska praktických aplikací, hledáme většinou hodnotu p_c , která je pro nás podstatná.

Nejvíce prostudovaný systém je systém tvořený vodivými částicemi, které jsou přimíchávány do nevodivého prostředí. Další reálný model velmi rozsáhle studovaný je děrovaný elektrovedivý papír, kde se zvyšujícím se počtem děr vodivost klesá. Tyto typy systémů umožňují počítačové modelování především u 2D modelů a jejich srovnání s experimentálními daty. Tento zjednodušený model vodič v nevodíči nám ukazuje, že pro $p < p_c$ bude efektivní vodivost vzorku $\sigma(p) = 0$ a pro $p > p_c$ se vodivost bude řídit vztahem

$$\sigma(p) = \sigma_F (p - p_c)^t, \quad (1)$$

kde σ_F je maximální vodivost vzorku, kterou lze z daným plnivem dosáhnout. Teoretikové ve svých člancích píší, že pro $p = 1$. Pro modelování procesu matematicky je to pochopitelné, ale z hlediska experimentálního existuje určitý objemový zlomek plnění příměsí, které už technologicky nelze překročit. Kritický exponent t podle teorie universalitity nezávisí na typu perkolačního problému, ale na jeho dimenzi. Skutečně se ukazuje, že pro drátovou mřížku vychází stejné výsledky, jako pro děrovaný grafitový papír a to $t_2 = 1,3$, kde index značí dimenzi. Modely i experimenty ukazují, že $t_3 = 1,6$.

V našem případě, ale nejde o prostředí, kde matrice má nulovou vodivost, ale především v oblasti ac vodivosti není rozdíl mezi plnivem a matricí tak velký. Velmi pěkná teoretická analýza tohoto, z praktického hlediska velmi důležitého problému, je uvedena v [4].

Mějme matrici o elektrické vodivosti σ_D . Potom máme $h = \sigma_D / \sigma_F \ll 1$. Přirozeně nás nyní zajímá otázka, jaká bude vodivost v bodě p_c ? Předpokládáme podle teorie fázových přechodů, že zde platí obecný zákon

$$\sigma(p_c) = \sigma_F (\sigma_D / \sigma_F)^s = \sigma_F h^s \quad (2)$$

Touto rovnicí zavádíme další kritický exponent s . Ve dvoukomponentním systému a symetrické distribuci obou složek je $s = 1/2$. Podle zákonů univerzality budeme předpokládat, že tato hodnota platí obecně. Podporuje to i výpočet z teorie efektivního pole, ale protože tato teorie má dosti omezenou platnost, je nutno zachovat určitou opatrnost.

Jestliže $\sigma(p_c) \gg \sigma_D$, musí vodivost $\sigma(p)$ vzrůstat s rostoucím p . Opět popíšeme tuto závislost jako

$$\sigma(p) = \sigma_D (p_c - p)^q, \quad (3)$$

kde $q > 1$ a zavádíme třetí kritický exponent q .

Rovnice (3) platí pouze za podmínky $\sigma(p) \ll \sigma(p_c)$.

Spojením těchto tří rovnic lze dojít k podmínce svazující zavedené kritické exponenty

$$q = t(1/s - 1) \quad (4)$$

V 2D případě je $s_2 = 1/2$ a potom $q_2 = t_2$. Pro 3D z počítačových modelů dostáváme hodnoty $q_3 \approx 1$, $t_3 \approx 1,6$ a potom $s_3 \approx 0,62$.

Z experimentů plyne, že velikost shluku (klastru), přesněji řečeno jeho korelační délku, můžeme vyjádřit ve tvaru [5], [6], [7]

$$L(p - p_c) = |p - p_c|^{-v} \quad (5)$$

Pro 3D systémy je $v = 0,9$ a korelační délka je vyjádřena v jednotkách modelové mříže. Řekli jsme si, že perkolační práh odpovídá takovému objemovému zlomku, kdy shluk propojí stěny vzorku, lépe nekonečně velkého vzorku. Označíme-li velikost krychle jako l , pak z (5) dostáváme

$$|p - p_c| = l^{-1/v} \quad (6)$$

Dosadíme-li tento výraz do (1) získáme

$$\sigma_1 = \sigma_F l^{-t/v} \quad (7)$$

a spolu s (3)

$$\sigma_2 = \sigma_F h l^{q/v} \quad (8)$$

Jedná se o poněkud nerigorózní přístup, protože rovnice (1) a (3) platí pouze za podmínky, že jsme hodně vzdáleni od perkolačního prahu p_c a zde prodlužujeme tuto závislost až k prahu perkolace, nicméně nic lepšího nemáme k dispozici a navíc výsledky docela dobře odpovídají experimentálním faktům.

Z výše uvedených rovnic docházíme k závěru, že v závislosti elektrické vodivosti na plnění elektrovedivé složky kompozitu existuje nespojitost. Tato nespojitost může vymizet, když bude $\sigma_1 = \sigma_2$ tedy $\sigma_F l^{-t/v} = \sigma_D h l^{q/v}$, což vede k podmínce

$$h = l^{-(t+q)/v} \quad (9)$$

Tato celkem nenápadná podmínka je velmi důležitá. Říká nám, že pro danou matici a dané plnivo, jejichž vodivosti známe, existuje velikost částic taková, že při použití plniva větší velikosti vždy bude existovat oblast elektrické vodivosti, které nelze dosáhnout.

Pro příklad uvažujme systém epoxidová pryskyřice - uhlíková vlákna. Pro DC vodivost je u pryskyřice hodnota cca $\sigma_D \approx 10^{-12} \text{ Sm}^{-1}$ a $\sigma_F \approx 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$, $t = 1,6$, $q \cong 1$, $v = 0,9$. Dosazením do rovnice (9) lze získat pro hodnotu $l = 251$. Chceme-li odhadnout délku uhlíkových vláken nutných k tomu, abychom mohli namíchat vrstvu o tloušťce 1 mm v libovolné vodivosti, musí pro délku vláken platit $l_f \leq 1/251 \text{ mm} \cong 4 \text{ } \mu\text{m}$ pro 3 mm vrstvu pak 12 μm . Protože je průměr vyráběných vláken 7 μm je vidět, že z těchto materiálů nelze vyrobit vrstvu o libovolné elektrické vodivosti. Ale pro frekvenci už například 500 Hz se situace naprosto mění σ_D (500 Hz) $\approx 10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$ a $\sigma_F \approx 5 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ a tedy po dosazení do (9) - $2,9 \log l = -3,7$ a tedy $l \cong 19$ a tedy odhad bude $l_f \leq 1/19 \text{ mm} \cong 53 \text{ } \mu\text{m}$ pro 3 mm vrstvu 159 μm .

Tento jednoduchý příklad nám jasně ukazuje, že aplikace kompozitů na bázi pryskyřic s uhlíkovými vlákny do oblastí stínících a absorpčních materiálů EMC jsou vhodné a lze očekávat možnost konstrukce materiálu se zadanou elektrickou vodivostí. Pro stejnosměrné aplikace, např. elektrostatické tento materiálový výběr bude problematický.

V názvu kapitoly je otázka co je to práh perkolace. V literatuře se běžně udávají hodnoty prahu perkolace pro nejrůznější systémy, méně je věnováno tomu, jak se ta hodnota zjistí.

Pro matematiky a teoretické fyziky je to pravděpodobnost obsazení uzlů mříže, kdy se vytvoří nekonečně velký shluk, který propojí protější strany nekonečně velkého vzorku.

Pro experimentálního fyzika je to číslo v rovnicích (1) a (2), které získáme proložením uvedených závislostí naměřenými daty.

Pro technologa je to oblast, které je nutno se vyhnout, protože není zaručena reprodukovatelnost výrobků z hlediska stability elektrické vodivosti.

3 STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST

Popis mechanismu stejnosměrné elektrické vodivosti pro heterogenní materiály je velmi komplikován ději na povrchu heterogenit, které mají podstatný vliv na přenos a pohyb nosičů náboje. Povrch částic je oblastí, kde se vyskytují pasti pro nosiče náboje.

Budeme-li uvažovat pro naše účely systém uhlíkové vlákno-polymerní matrice, tak pro elektrony, které přechází z jedné částice do druhé, je podstatná výstupní práce z uhlíkových vláken. Přejed elektronu z jedné částice na druhou je možný různými mechanismy například termoemisí. Zde dostáváme závislost proudu na teplotě popsanou pomocí Dushmanovy-Richardsonovy rovnice

$$I = A(1-r)T^2 e^{-\phi/kT} , \quad (10)$$

kde $A = 4\pi emk^2/h^3$, r – součinitel odrazivosti, ϕ – výstupní práce, ostatní veličiny mají obvyklý význam. Tato rovnice vypadá docela přehledně, než si uvědomíme, že vlivem teploty se mění samo ϕ , stejně jako r (nepřímý vliv roztažnosti), ϕ je v různých místech povrchu různá, adsorbované plyny na povrchu mohou výstupní práci zvýšit (záporné ionty např. O_2) nebo i snížit (kladné ionty). Nezanedbatelným faktorem je také vliv prostorového náboje na výstupní práci, jež je závislá na intenzitě elektrického pole.

Takže matematický model je funkční pouze pro velmi čisté monokrystaly kovů, měřené ve velmi kvalitním vakuu se speciálně upravenými povrchy, za velmi nízkých teplot.

Máme-li elektrické pole o intenzitě řádu 10^6 Vcm^{-1} , tak se začne uplatňovat autoemise elektronů. To je principiálně odlišný jev ve srovnání s termoemisí, kde předpokládáme přeskočení potenciálového valu. U autoemise elektrony tunelují potenciálovou bariérou.

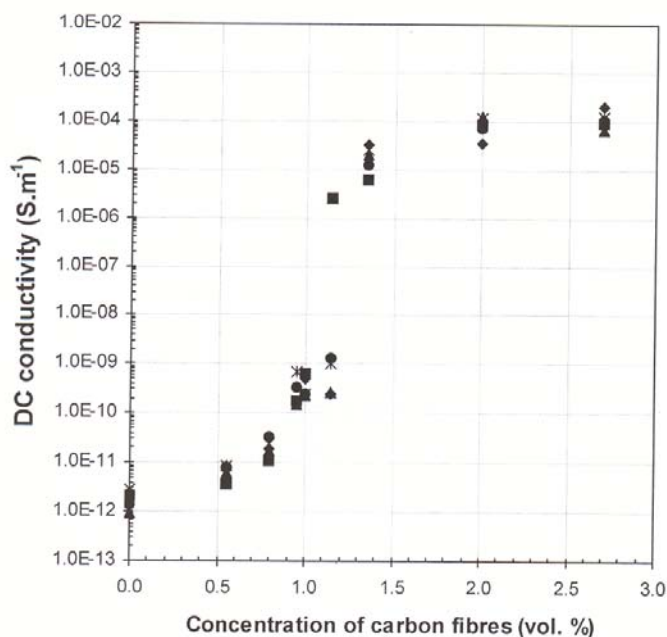
Pro pravděpodobnost průchodu pravoúhlým potenciálovým valem o výšce V_0 , šířky a , je možno v každé učebnici kvantové mechaniky nalézt výraz pro $E < V_0$

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \alpha a}{4 E (V_0 - E)}} , \quad (11)$$

kde $\alpha = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$. Zde T značí koeficient prostupnosti potenciálové bariéry pro částici s energií E . Tento vzorec ukazuje, že tunelovací proud nezávisí na teplotě. Ovšem v reálném experimentu, zvláště pak u aplikací, se závislost na teplotě opět nepřímo objeví v závislosti šířky bariéry na teplotě. Díky teplotní roztažnosti polymerní matrice, která je skoro 10x větší než roztažnost kovů nebo uhlíku, je velmi obtížné interpretovat výsledky měření obzvláště v inženýrských aplikacích. Situace se ještě komplikuje tím, že pod prahem perkolace je vodivost dána vlastnostmi matrice, nad prahem perkolace vlastnostmi plniva a v oblasti prahu

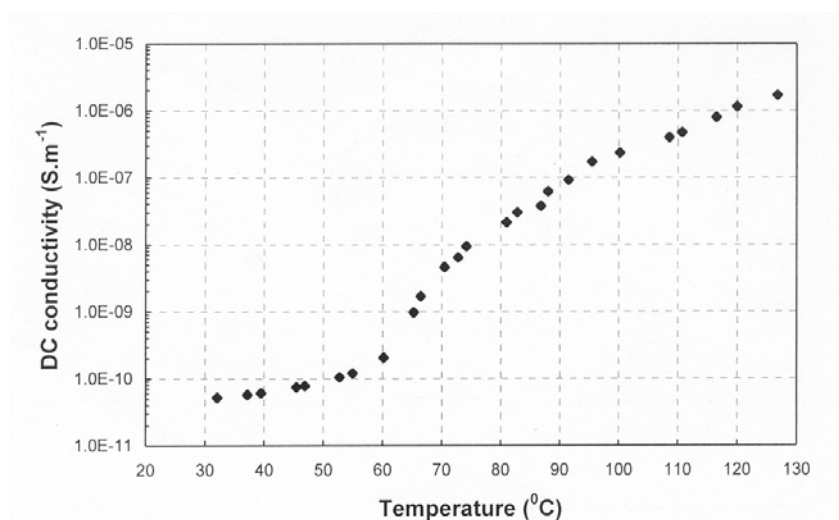
perkolace se to opět „nějak míchá“. Do toho ještě zasahují teplotní vlastnosti matrice a plniva.

Typickou závislost stejnosměrné vodivosti na koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici lze vidět na Obrázku č. 1.



Obrázek č. 1: Závislost stejnosměrné vodivosti kompozitu na obsahu uhlíkových vláken [8].

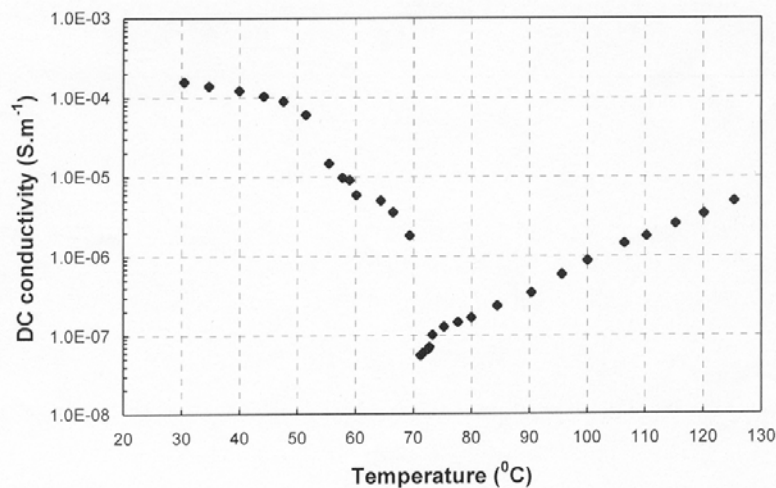
Zřetelně jsou zde vidět tři svébytné oblasti chování takového materiálu. Výrazná je oblast prahu perkolace, jak o ní bylo hovořeno v kapitole 2. Vzorek materiálu z oblasti pod prahem perkolace bude měnit DC vodivost při změně teploty poněkud složitějším způsobem viz. Obrázek č. 2.



Obrázek č. 2: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti na teplotě pro materiál pod prahem perkolace [8].

Zde vidíme změnu směrnice průběhu závislosti vodivosti na teplotě v okolí 65 °C. Tato teplota odpovídá teplotě skelného přechodu uvedené matrice připravené a vytvrzené za laboratorní teploty. V této oblasti je elektrická vodivost dána vlastnostmi matrice, nicméně se ukazuje, že plnivo přispívá k vodivosti materiálu injekcí nosičů náboje v oblasti hrotů uhlíkových vláken, kde díky malému poloměru křivosti intenzita elektrického pole může být velmi vysoká. Materiál se zde chová jako typický izolant (vodivost s teplotou roste) a jeho chování lze popsat pomocí Arrheniovy rovnice $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$, kde E je tzv. aktivační energie a σ_0 se nazývá předexponenciální faktor. Stejná rovnice platí i pro polovodiče a je odvozena z pásové teorie pevných látek. Rovnice je zjednodušením vzorce Fermi-Diracova rozdělení pro vysoké teploty. σ_0 může záviset na počtu nosičů náboje a na pohyblivosti těchto nosičů. Pro velmi různé polovodivé materiály bylo nalezeno tzv. Meyerovo-Neldelovo pravidlo, kterému se také někdy říká zákon kompenzace $\ln \sigma_0 = a + bE$. Platí pro velmi rozdílné materiály anorganické i organické povahy.

Výše uvedený popis jsme aplikovali na materiály ve stavu, kdy elektrické vlastnosti byly dány právě především polymerní matricí, tedy i v oblasti rozepnutí, která se vyskytuje nad prahem perkolace. Máme-li vyroben materiál, který je nad prahem perkolace a začneme jej zahřívat, dojde vlivem rozdílné teplotní roztažnosti matrice a plniva k postupnému rozpojování jednotlivých vodivých cest, které spojují protější strany vzorku a vedou proud, až se nakonec dostaneme opět pod prah perkolace. To lze demonstrovat na následujícím Obrázku č. 3.



Obrázek č. 3: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti na teplotě pro materiál nad prahem perkolace.[3.2]

Na obrázku je vidět průběh rozpojení předposlední a poslední vodivé cesty v kompozitu. Průběh rozpojení lze dobře popsat vzorcem pro tunelovací proud, pokud dosadíme za $a = 2\Phi (\alpha_m - \alpha_f)\Delta T$, kde Φ je průměr uhlíkového vlákna a α_m , α_f jsou koeficienty teplotní roztažnosti matrice a vlákna, ΔT je změna teploty.

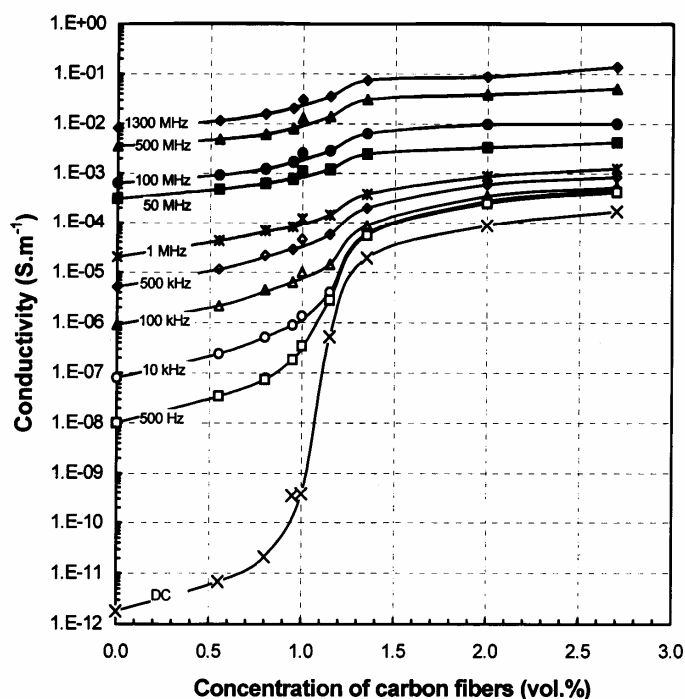
$$\sigma = \frac{\sigma_1}{1 + a_1 \sinh^2 a_2 \Delta T} + \sigma_2 \exp(-E / kT) \quad (12)$$

Tato funkce dobře proloží naměřená data. První část popisuje pokles vodivosti vlivem růstu šířky potenciálové bariéry, která je způsobena rozdílnou teplotní roztažností matrice a vláken. Tento pokles je velmi strmý pro vzdálenosti větší než 1 nm, čemuž odpovídá vzdálenost asi 5-ti atomů. Druhá část vzorce popisuje nárůst vodivosti s teplotou polymerní matrice, což je dáno z větší části iontovou vodivostí. Je-li koeficient teplotní roztažnosti matrice $\approx (2-5) \cdot 10^{-5}$ a vlákna $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a průměr vlákna cca 7 μm , tak první odhad je, že lze psát $a \approx 2,4 \times 10^{-10} \Delta T$ a tedy změna teploty o 10 °C může vést k oddálení vláken o cca 1 nm. Tento výpočet je samozřejmě hrubý odhad a situace v materiálu je mnohem složitější, nicméně nám dává hodnotu, s kterou se při měření setkáváme viz. Obrázek č. 3.

V této kapitole jsme se snažili ukázat, že elektrotechnické aplikace kompozitních materiálů s uhlíkovými vlákny vyžadují kromě jisté znalosti základních fyzikálních představ jak kvantových, tak klasických ještě dosti empirických zkušeností. Souhrn obou dává předpoklad k rozumné aplikaci.

4 STŘÍDAVÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST

Znalost frekvenční závislosti vodivosti umožňuje pomocí Kramersových-Kronigových relací zjistit i permitivitu a její frekvenční průběh v případě, že ji nejsme schopni z jakýchkoliv důvodů změřit. Není také zanedbatelné, že znalost frekvenční závislosti elektrické vodivosti nám umožňuje odhadnout vlivy elektrodového systému na vlastní měření. V případě heterogenních materiálů je interpretace naměřených dat komplikovaná a to jak pro frekvence nízké mHz – Hz, tak pro frekvence MHz – GHz a každá z těchto oblastí přináší své vlastní specifické problémy.



Obrázek č. 4: Vodivost kompozitu v závislosti na koncentraci uhlíkových vláken a frekvenci elektromagnetického pole [8].

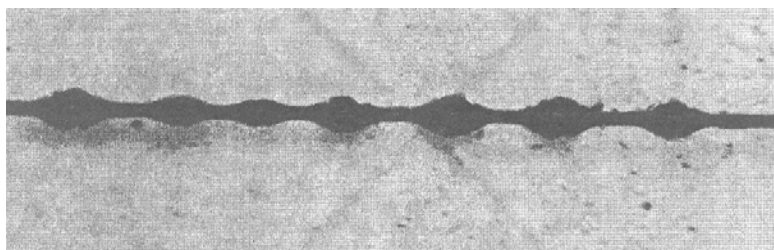
Křivky byly naměřeny na materiálech připravených z uhlíkových vláken SFC 00B Schwarzwaldler Textilwerke GmbH o průměru 7 μm a průměrné délky 250 μm , o elektrické objemové rezistivitě $1,8 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. Pryskyřice byla ChS Epoxy 531 fy Spolek pro chemickou a hutní výrobu. Data byla měřena na přesném můstku HP 4284 (500Hz – 1 MHz), HP 4291A (1 MHz – 1,3 GHz) a elektrometrem KEITHLEY 617 pro stejnosměrná měření.

Tímto způsobem se chová většina materiálů a proto se někdy píše ve fyzikální literatuře, že měření elektrické vodivosti materiálů je v podstatě ztráta času. Je nutno souhlasit, nicméně dodnes není možné předpovídat polohu perkolačního prahu jinak než měřením nebo ze zkušenosti. Takže z inženýrského hlediska jsou výše uvedené křivky neustále žádané. Na Obrázku č. 4 je pěkně vidět fakt nespojitosti DC

charakteristiky, která v případě AC vymizí. Tento jev si lze představit tak, že pro DC je nutná kontaktní interakce, čili jednotlivé částice se musí navzájem dotýkat, případně být ve vzdálenostech do cca 5 nm, kdy lze uvažovat tunelování nosičů náboje (elektronů) mezi vlákny. Pro dalece interagující systémy, např. magnetické částice, se perkolační jev neobjeví vůbec, i když existuje možnost, jak počátek interakce detekovat sledováním zvýšení rozptylu hodnot permeability.

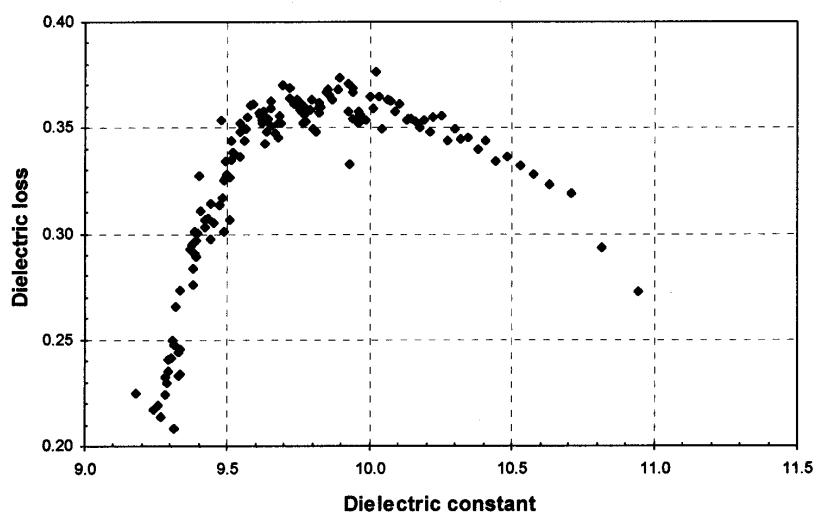
Pro aplikace jako absorpčních materiálů problém spočívá v tom, že kompozit nad prahem perkolace je stejnosměrně vodivý a tedy je obtížné jej aplikovat přímo na desky plošných spojů. Proto vznikla myšlenka vlákna potáhnout nevodivým povlakem. Byl vyzkoušen povlak z epoxidů [8], [9], polymethylmetakrylátu [10], [11] a polyanilínu [12]. Výsledky jsou obdobné a liší se pouze různou složitostí technologie přípravy.

Na Obrázku č. 5 je vidět pokryté uhlíkové vlákno a na Obrázku č. 6 výsledné vlastnosti takového kompozitu.



Obrázek č. 5: Pokryté uhlíkové vlákno o průměru 7 μm .

Z takto upravených vláken byl vytvořen kompozitní materiál, který pro stejnosměrná napětí se choval jako izolant a byl tedy použitelný přímo na desce plošných spojů.



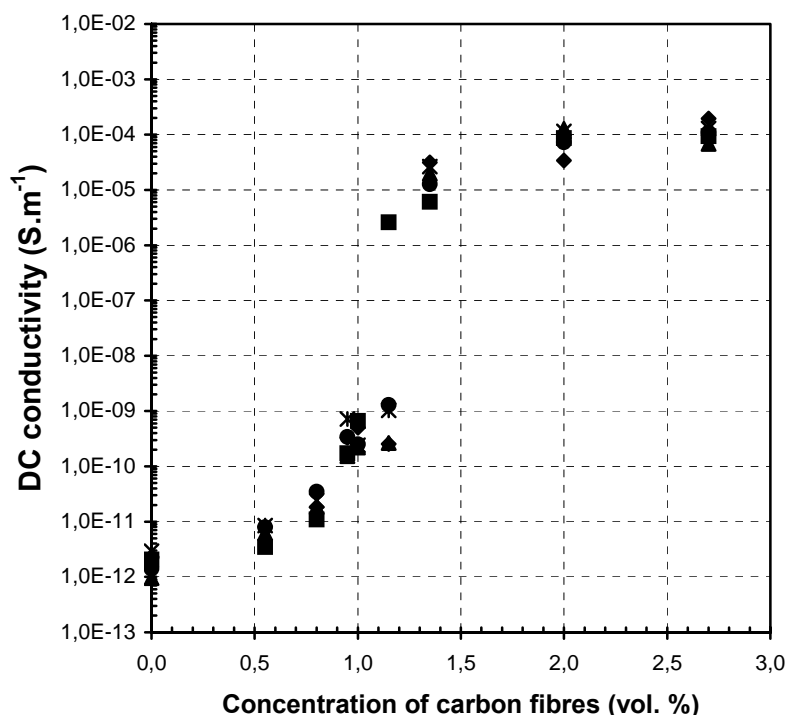
Obrázek č. 6: Cole-Coleho výnos pro mikrokapsulovaná vlákna (viz. Obrázek č. 5) ve frekvenčním pásmu 100 MHz – 1,3 GHz.

Takto zkonstruovaný materiál je vhodný pro zamezení přeslechů v boxech s elektronikou, omezení bočních laloků antén a tak podobně.

Technologie mikrokapsulace jsou velmi různorodé, u našich vzorků jsme použili metodu srážení roztoku polymeru přidáváním kapaliny mísitelné s rozpouštědlem, ale nerozpouštějící vlastní polymer.

5 NESTABILITA ELEKTRICKÉ VODIVOSTI PŘI VÝROBĚ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

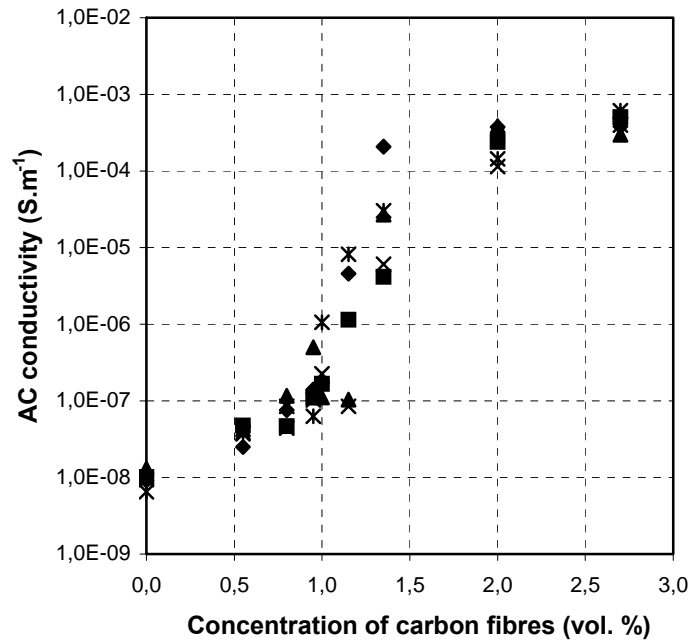
Ač se ve většině knih o elektrických vlastnostech heterogenních materiálů objevují krásné, spojitě křivky, popisující závislost elektrické vodivosti na koncentraci elektrovodivých příměsí, už v kapitole 3. jsme ukázali, že tomu tak zdaleka není. Existuje oblast, do které se nemůžeme dostat. Tuto skutečnost lze snadno ověřit. Připravili jsme vzorky o určité dané koncentraci. Jako obvykle bylo vyrobeno vzorků více, ale tentokrát nejsou do grafu vyneseny průměrné hodnoty, jak bývá zvykem, ale všechny (viz. Obrázek č. 7).



Obrázek č. 7: DC vodivost jako funkce obsahu uhlíkových vláken v materiálu

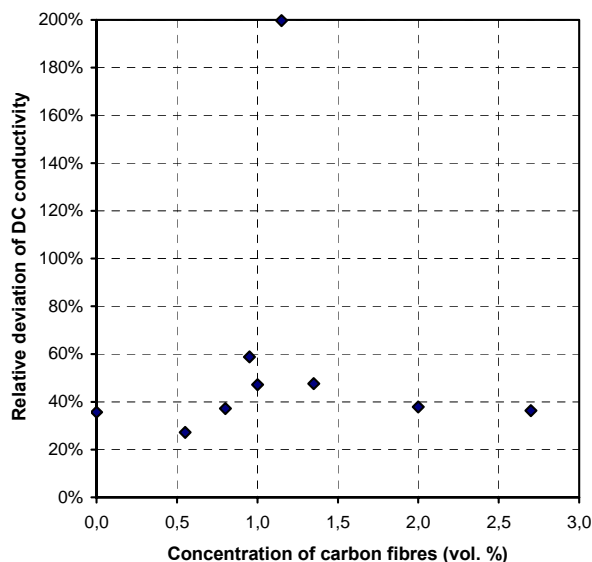
Na obrázku je zřetelně vidět, že pro oblast mimo práh perkolace je rozptyl hodnot DC elektrické vodivosti namíchaných vzorků podstatně menší než v oblasti prahu perkolace. Tento rozptyl je dán nepřesnostmi při experimentální přípravě a to především způsobem zamíchání a podmínkami procesu vytvrzování. Svou roli hrají také dobré kontakty při měření, ale prioritou jsou zde technologické podmínky přípravy.

Situace bude opět naprosto jiná při sledování střídavé vodivosti stejných vzorků. To dokumentuje níže uvedený Obrázek č. 8.

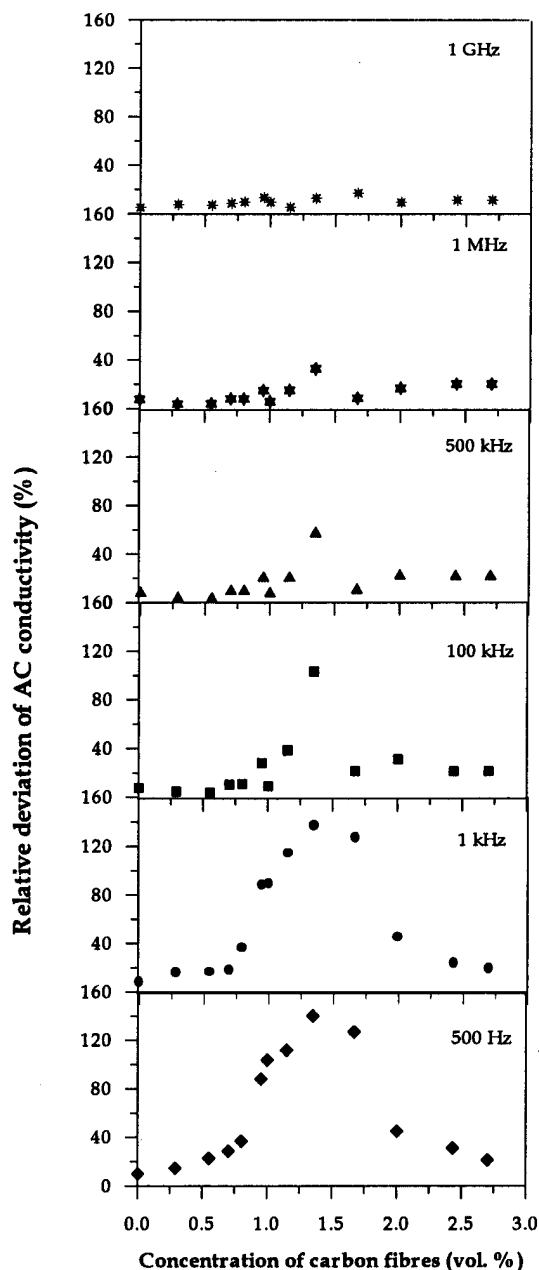


Obrázek č. 8: AC vodivost při frekvenci 500 Hz jako funkce obsahu uhlíkových vláken ve vzorku.

Na křivce se neobjevuje diskontinuita jako v případě DC vodivosti, pouze můžeme sledovat zvětšení rozptylu hodnot vodivosti v oblasti kolem 1,1 vol.%. Navýšení rozptylu je docela významnou charakteristikou, která jak je zmíněno v kapitole o magnetických vlastnostech kompozitních materiálů, kde se perkoláční chování projevuje pouze v oblasti druhých momentů naměřených veličin.



Obrázek č. 9: Relativní odchylka DC vodivosti v závislosti na obsahu uhlíkových vláken



Obrázek č. 10: Relativní odchylka vodivosti v závislosti na obsahu uhlíkových vláken.

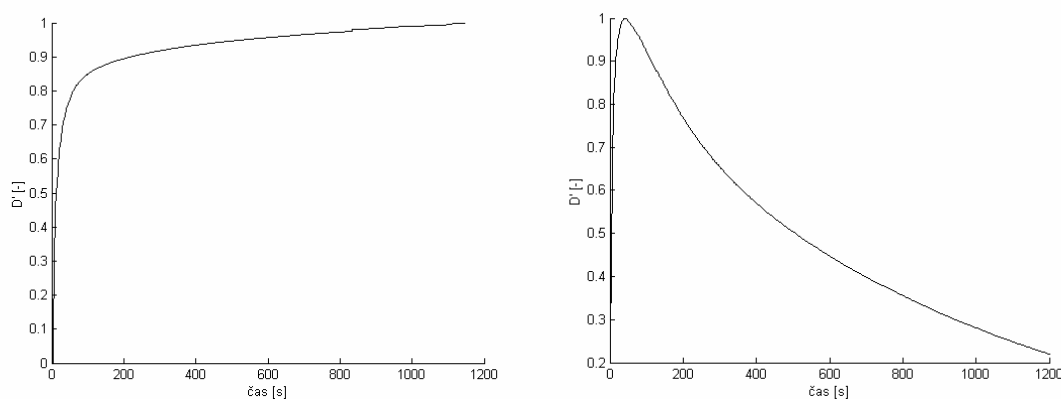
Vidíme velmi významné zvýšení rozptylu hodnot v oblasti prahu perkolace. S rostoucí frekvencí tyto fluktuace mizí (Obrázek č. 8). Z toho plyne poněkud nezvyklý závěr. Příprava materiálů pro vysoké frekvence je méně riziková ve srovnání s materiály pro aplikace řečneme antistatické.

Oblast nestabilit je velmi významná a souvisí s reprodukovatelností výroby.

6 PRÁH PERKOLACE A VYTVRZOVACÍ REAKCE PŘI SÍŤOVÁNÍ MATERIÁLŮ NA BÁZI KOLAGENU

Vhodnou ilustrací vytvrzovací reakce je vznik sítě v reaktoplastech, kde nejstarší studie se objevují už v roce 1934 [13] a později [14], [15], [16]. V naší laboratoři jsme studovali obdobné systémy při diagnostice vytvrzovací reakce epoxidové pryskyřice pomocí dielektrické spektroskopie. Zaměřili jsme se na možnost řízení síťovací reakce, kde jako senzor stavu materiálu jsme na základě zkušeností zvolili kapacitní senzor [17], [18], [19]. Vlastní materiál je hydrolyzát kolagenu, který vzniká zpracováním chromočiněných postružin, což je odpad při zpracování kůží [20], [21], [22]. Tento druhotný bílkovinný odpad tvoří základ pro ekologicky přijatelný nový typ materiálu, který po odložení na skládku podléhá biologickému rozkladu. Vznikající kompost a bioplyn lze dále využít jako zdroj živin a energie [23]. Hydrolyzát kolagenu sestává z dlouhých molekul, které obsahují postranní NH_2 - skupiny. Přidáme-li do takového roztoku molekuly, které mají dvě skupiny reagující právě s amino-skupinami kolagenu, začnou se molekuly vázat na sebe a vytvářet klastry. Postupně se klastry zvětšují, až vznikne síť, prostupující celým objemem, říkáme tomuto stavu bod gelace. Je-li i nyní dostatek síťovacího činidla, síť se dále zpevňuje. Bodem gelace rozumíme stav, kdy je přítomen v materiálu alespoň jeden klaster prostupující celým objemem a mnoho menších, které se postupně připojí k tomu největšímu. Projevy tohoto procesu v případě měření disipačního faktoru $D = \text{tg } \delta$ pomocí dielektrické spektroskopie (impedanční spektroskopie) vidíme na Obrázku č. 11.

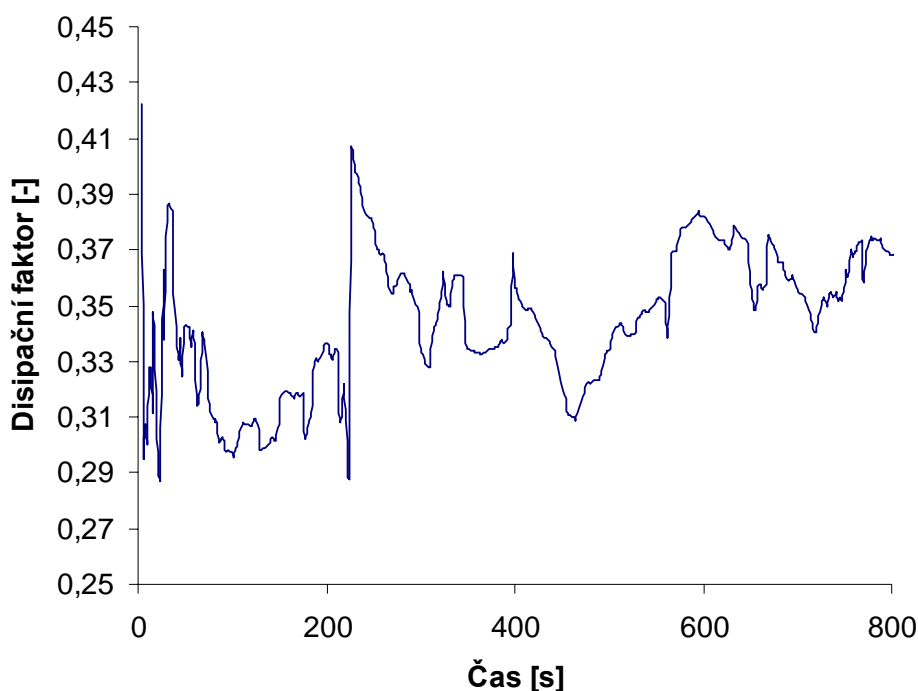
K modifikaci vlastností kolagenu lze použít řadu chemických činidel. Bylo prováděno síťování pomocí formaldehydu, glyoxalu, glutaraldehydu, hexamethylendiisokyanátu, butadiendiepoxydu, nebo diepoxioktanu [23]. My jsme se orientovali především na aldehydy. U aldehydů jsou všechny předpoklady rychlé reakce s aminovými, amidovými a karboxylovými skupinami již při mírných reakčních podmínkách. Síťování lze docílit mono- i bi-funkčními aldehydy, jejich reakce se však liší.



Obrázek č. 11: $D(t)$, Hykol + GLU v množství 4 % a 5 %, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Na výše uvedených obrázcích je zřejmé, že průběh disipačního faktoru, který charakterizuje stav síťovací reakce se podstatně mění pro glutaraldehyd při koncentraci 4 - 5 hm.%. Celkem zajímavá je i korelace mezi charakteristickými časy procesu síťování a vlastnostmi biodegradace anaerobními procesy [24], [25].

Oblast prahu perkolace (bodu gelace) je opět charakteristická navýšením fluktuací, což ilustruje následující graf na Obrázku č. 11.



Obrázek č. 12: Závislost disipačního faktoru na čase v oblasti nestability

V porovnání s průběhy na Obrázku č. 11 je zřetelné navýšení fluktuací, systém se chová chaoticky, přičemž se jedná o stejný systém Hykol + glutaraldehyd ovšem při koncentraci 4,6 %.

Navýšení fluktuací chceme použít jako kritérium blízkosti havarijního stavu technologického procesu. Pro řízení takovéto reakce jsou uvedené průběhy velmi důležité. Jedná se o obtížnou úlohu řízení nelineárního dynamického systému, kde opět pro technologa je oblast prahu perkolace velkým nebezpečím rozpadu celého technologického procesu.

7 ZÁVĚR

Habilitační práci lze rozdělit do tří oblastí, které z hlediska aplikovaných věd je možno nazvat:

- fyzika antistatických podlah
- fyzika stínících a absorbujících materiálů na bázi krátkých uhlíkových vláken, pro oblast elektromagnetické kompatibility a
- fyzikální principy konstrukce senzoru pro sledování síťovací reakce hydrolyzovaného kolagenu.

Všechna tato témata spojuje existence prahu perkolace a s tím související oblast nestabilního chování vlastností při přípravě materiálů.

Co lze nalézt v této práci nového, lépe řečeno užitečného:

1. existence podmínky pro výskyt nespojitosti vodivosti a její aplikace pro konstrukci materiálu antistatických podlah,
2. zjištění, že mikrokapsulace elektrovodivých vláken či příměsí nemá podstatný vliv na vysokofrekvenční vodivost, ač pro nízké frekvence je tato technologie podstatná,
3. dielektrická měření umožňují i přes vysoký obsah vody sledovat stav síťovací reakce hydrolyzovaného kolagenu.

Z hlediska vědeckého je pak zajímavé sledovat výskyt tzv. kritických jevů v docela odlišných systémech.

8 LITERATURA

- [1] Stanley H. E.: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1971 (ruský překlad Mir Moskva 1973)
- [2] Stanley H.E.: Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena, *Rew. Mod.Phys.* 71 (1999), 2, S358-S366
- [3] Toda M., Kubo R., Saito N.: Statistical Physics I, II, Springer 1998
- [4] Efros A.L., Shklovskii B.I.: Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold, *phys.stat.sol. (b)* 76 (1976), 475-485
- [5] Stauffer D.: Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, London 1985
- [6] Kirkpatrick S.: Percolation and Conduction, *Rew.Mod.Phys.* 45 (1973), 4, 574 - 588
- [7] Efros A.L., Shklovskii B.I.: Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold, *phys.stat.sol. (b)* 76 (1976), 475-485
- [8] Římská Z., Křesálek V., Špaček J.: AC Conductivity of Carbon Fiber-Polymer Matrix Composites at the Percolation Threshold, *Polymer Composites* 23 (2002), 1, 95-103
- [9] Křesálek, V.: Development of absorbing material for high frequencies of electromagnetic waves - Research report for Chalmers University of Technology, Göteborg 1993.
- [10] Římská Z., Křesálek V.: Využití metody mikrokapsulace při přípravě heterogenních dielektrik s polymerní matricí a vysokým obsahem elektrovodivých plniv, *Jemná mechanika a optika* 1999, 6, 172 – 176
- [11] Křesálek, V., Římská, Z.: Carbon fibre composites with polymer matrix – electrical properties in radiofrequency range 100 MHz – 1.8 GHz. In: *Proc. 5th Europ. Conf. On Advanced Materials and Processes and Applications*, vol. 2 Polymers and Ceramics, The Federation of European Materials Societies, Maastricht, 1997, 143 –6.
- [12] Paligová M., Vilčáková J., Sába P., Křesálek V., Quadrat O., Stejskal J.: Electrical and dielectric properties of composites of polyaniline coated short carbon fibers in epoxy resin, *Proc. 16th Int. Wroclaw Sympos. EMC* 2002, 599-604
- [13] Kienle, R. H., Race, H. H.: The electrical, chemical and physical properties of alkyd resins, *Trans. Electrochem. Soc.* 65 (1934), 87

- [14] Maistros G.M., Bucknall C.B.: Modeling the Dielectric Behavior of Epoxy Resin Blends During Curing. *Polymer Engineering and Science* 34 (1994), 20, 1517-1528
- [15] Proc. Polymer science, Epoxy Resins and Composites IV, Akademie-Verlag Berlin 1987
- [16] Hedvig, P.: Dielectric Spectroscopy of Polymers, AKADEMIAI KIADO Budapest 1977
- [17] Křesálek V., Bretschneiderová K.: Vytvrzování epoxidových pryskyřic a dielektrická měření, 11. Konference českých a slovenských fyzikův, Žilina 1993
- [18] Křesálek V., Voříšek M.: The dielectric response of the epoxy resin and cure process, Proc. 12th Polymer Networks Group Conference Polymer networks 94 Prague.
- [19] Křesálek V.: Real Time Dielectric Response of Network Formation in composites, Mezinárodní vědecká konference, Ostrava 12.-17.9.1995.
- [20] Kolomazník K., Mládek M., Langmaier F., Janáčková D., Taylor M.M.: Experience in Industrial Practise of enzymatic Dechromation of Chrome Shavings, *JALCA* 94 (1999), 55-63
- [21] Cabeza L.F., Taylor M.M., DiMaio G.L., Brown E.M., Marmer W.N., Carrió R., Celma P.J., Cot J.: Processing of Leather Waste: Pilot Scale Studies on Chrome Shavings. Isolation of Potentially Valuable Protein Products and Chromium. *Waste Management* 18 (1998) 211-218
- [22] Langmaier F., Kolomazník K., Sukop S., Mládek M.: Products of Enzymatic Decomposition of Chrome-tanned Leather Waste. *JSLTC* 83(1999), 187-195
- [23] Dalev, P. G., Patil, R. D. aj.: Biodegradation of chemically modified gelatin films in soil, *JAPS* 78 (2000), 1341-1347
- [24] Křesálková M., Hnaníčková L., Kupec J., Kolomazník K., Alexy P.: Application of Protein Hydrolysate from Chrome Shavings for Biodegradable Plastics, *JALCA* 97 (2002), 143
- [25] Kupec J., Charvátová K., Navrátil M., Křesálek V., Křesálková M.: Effect of Cross-Linking Waste Protein with Dialdehydes on its Biodegradation under Anareobic Conditions, *Journal of Polymers and the Environment*, 11 (2003), 3, 93 - 100

ABSTRACT

Electric conductivity is a material property exhibiting the greatest range of values expanding over more than 24 orders under normal conditions. Resistivity of silver equals $1.6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ and exceeds $10^{16} \Omega \text{ m}$ with polystyrene. This range is given by magnitude of elementary charge, number of charge carriers in a unit of volume, and structure of material in which the charge carriers move.

“Is it possible to compose a material of arbitrary electrical conductivity, limited merely by the above values of silver and polystyrene?”

We will endeavour to answer this quite simple question, and it will be neither unambiguous nor simple.

The number of electronic devices around us is increasing, as well as our dependence on them. We want them to be free of mutual interference and also to resist interference by both natural and artificial sources. And this is the field for which applications of composite materials based on carbon fibres with a polymer matrix are heading. These are materials the work preferentially deals with. Another group of materials we mention are magnetic composite materials. The third group dealt with are collagen-based materials. At first glance an utterly incoherent mix. With all, however, there appears behaviour capable of being interpreted through threshold of percolation or related terms. With all, increased fluctuations in the vicinity of threshold percolation arise, and that interests us most because this very property is significant from the technological point of view.

The presented work has a structure as follows: Chapter 2 introduces basic terms indispensable for describing electrical properties of observed composite materials. It is shown here how a theoretical description may be used for practically proposing a material of assigned conductivity. Chapters 3 to 4 are devoted to composite materials based on carbon fibres and polymer matrix, and to their potential or real applications. Chapter 6 is devoted to magnetic composite materials and Chapter 7 to the indicated existence of a percolation threshold in a time-variable system of a cross-linking natural polymer. Data presented in Chapters 3 to 7 refer to a certain very narrow class of materials, composites based on short carbon fibres, and concentrate enough experience and knowledge essential for applying these materials.

Chapter 8 is devoted to a historic look at development of materials absorbing electromagnetic field for the sphere of electromagnetic compatibility and to the newest trends in this field. It is placed somewhat unusually at the end because, in our opinion, the linkage of individual chapters would be disturbed if it were set at the beginning of the work. We also felt that the line of thinking in this work up to this chapter approaches from one rather specific direction, to open up into a varied fan of contemporary technological possibilities indicated specifically in Chapter 8.

The presented work may be split into three fields which, from the viewpoint of applied sciences, may be termed:

- physics of antistatic floorings
- physics of shielding and absorbent materials based on short carbon fibres, for the field of electromagnetic compatibility
- physical principles of constructing a sensor for observing cross-linking reactions of hydrolysed collagen

All these subjects are connected through the existence of a percolation threshold and related region of unstable property behaviour when preparing materials.

Points that are new, or rather useful, to be found in this work:

1. Existence of conditions for occurrence of conductivity discontinuity, and its application to constructing antistatic flooring materials.
2. Finding that micro-encapsulation of electrically conductive fibres or additives exerts no significant influence on high-frequency conductivity although the technology is essential for low frequencies.
3. Dielectric measurements enable to observe, despite a high water content, state of the cross-linking reaction of hydrolysed collagen.

From the scientific point of view, it is interesting to follow the occurrence of so-called critical phenomena in completely different systems.