

Węgiel szklisty (glassy carbon - GC), jest materiałem o wyjątkowej kombinacji właściwości. Posiada on wysoką twardość i odporność chemiczną jak materiały ceramiczne, jednocześnie zachowując wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne jak typowe materiały węglowe. Dzięki temu jest on materiałem o dużym potencjale i na ten moment z sukcesem wykorzystywany jest w elektrochemii na elektrody. Dodatkowo jest rozwijany jego potencjał biomedyczny, dzięki jego biokompatybilności. Jednakże, materiał ten ma również potencjał jako zbrojenie w materiałach kompozytowych. W ciągu ostatnich lat pojawiły się prace naukowe dot. węgla szklistego jako zbrojenia materiałów na osnowie metali tj. aluminium, magnez oraz miedź. Z prac tych wynika, że węgiel szklisty pozwala uzyskać materiały o dobrych właściwościach ślizgowych przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości wytrzymałościowych. Oprócz tego znaleźć można prace wykazujące potencjał węgla szklistego w kompozytach na osnowie żywic oraz termoplastów. W obu przypadkach węgiel szklisty pozwala na poprawę właściwości trybologicznych, natomiast w przypadku termoplastów są prace wykazujące poprawę właściwości elektrycznych. Jednakże potencjał węgla szklistego jako zbrojenia termoplastów nadal nie jest dostatecznie poznany.

Jednym z najbardziej interesujących polimerów termoplastycznych jest polietylen wysokiej gęstości (HDPE). Ze względu na doskonałą odporność chemiczną, dobrą udarność i niskie właściwości absorpcji wilgoci jest powszechnie spotykany w zastosowaniach takich jak plastikowe butelki, rury, pojemniki i materiały opakowaniowe. Można znaleźć jeszcze bardziej zaawansowane zastosowania, takie jak łożyska, elementy protetyczne, izolacja elektryczna lub warstwy przewodzące. Jednakże, jego niska sztywność oraz wytrzymałość mechaniczna limitują jego bardziej zaawansowane zastosowania. Dlatego powstała idea materiałów kompozytowych na bazie HDPE. Największy potencjał wykazują kompozyty ze zbrojeniem węglowym. W literaturze można znaleźć wiele przykładów kompozytów HDPE zawierających nanorurki węglowe, grafit, grafen czy włókna węglowe i inne. Wielu autorów wykazało wzrost wytrzymałości i sztywności matrycy polimerowej ze zbrojeniem węglowym. Dodatkowo, kompozyty te mogą wykazywać korzystne właściwości trybologiczne oraz elektryczne. W przypadku właściwości trybologicznych wykazuje się zmniejszone zużycie, które przede wszystkim jest efektem powstawania trybofilmu węglowego. Natomiast jeżeli chodzi o właściwości elektryczne,

wskazuje się na podwyższenie przewodności elektrycznej w wyniku efektu perkolacyjnego. Dla większości materiałów węglowych te relacje między osnową zostały opisane, natomiast brak opisu tych zjawisk dla kompozytów z węglem szklistym.

Dodatkowym atutem badania kompozytów HDPE ze zbrojeniem węglowym jest fakt, że polietylen jest szczególnie badany i rozwijany pod kątem druku 3D w metodzie FDM. Na ten moment, większość termoplastycznych tworzyw sztucznych lub ich blendy są obecnie wykorzystywane w druku 3D, jednakże HDPE nie jest nadal szeroko dostępny komercyjnie. Wynika to z problemów technicznych podczas drukowania. Najczęściej problemy te są efektem braku przyczepności do podłoża druku oraz jego powijanie się podczas druku (warping). W literaturze znaleźć można opisy druku 3D z HDPE lub kompozytów na osnowie HDPE, jednakże niewiele z nich opisuje szczegółowo jak należy podchodzić do druku z tego materiału. Z tych powodów rozwój wiedzy w zakresie druku 3D kompozytów HDPE zawierających węgiel szklisty wydają się być uzasadnione.

Celem pracy było zbadanie wpływu węgla szklistego na właściwości kompozytów na osnowie materiału termoplastycznego. W tym celu wybrano jako osnowę polietylen wysokiej gęstości (HDPE), który może być stosowany jako materiał do zastosowań trybologicznych oraz mikroelektroniki. W pracy skupiono się w szczególności na wpływie wielkości ziaren na właściwości matrycy HDPE. Badano również wpływ węgla szklistego na właściwości kompozytów heterofazowych wykazujących pożądane właściwości trybologiczne i piezoelektryczne. Dodatkowym aspektem w pracy było badanie materiałów wykonanych metodą druku 3D (Fused Deposition Modeling – FDM), ze względu na rosnące zainteresowanie branży kompozytowej filamentami z HDPE. Na podstawie powyższych założeń sformułowano tezę, że możliwe jest wykonanie filamentów kompozytowych HDPE/GC do druku 3D FDM oraz uzyskanie wydruków o specjalnych właściwościach trybologicznych i piezoelektrycznych. Celem pracy jest wykonanie oryginalnych badań kompozytów HDPE ze zbrojeniem monofazowym w postaci GC oraz heterofazowych zawierających GC z nano Al_2O_3 i nano SbSI (jodosiarczkiem antymonu), w dwóch aspektach:

podstawie rentgenowskiej analizy struktury stwierdzono, że węgiel szklisty stanowi heterogeniczne zarodki procesu krystalizacji fazy tetragonalnej polietylenu oraz prowadzi do zmniejszenia wielkości ziarna matrycy polimerowej. Sprawdzono również wpływ dodatku węgla szklistego na masowy indeks płynięcia oraz lepkość dynamiczną stopionego tworzywa. Wyniki wykazały, że dodatek węgla szklistego istotnie obniża lepkość tworzywa, a efekt ten jest bardziej widoczny dla submikrometrycznego węgla szklistego, co potwierdza wyniki z DSC. Badania mechaniczne wykazały istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie w przypadku obu rodzajów zbrojenia. Wykazano, że μ GC podnosi wytrzymałość bardziej niż $s\mu$ GC. Jednak ogólny wzrost wytrzymałości kompozytów w porównaniu do czystego HDPE można przypisać synergistycznemu efektowi przenoszenia obciążeń podczas naprężenia, rozpraszaniu energii w wyniku odklejania cząstek od osnowy i zmianom w strukturze krystalicznej osnowy. Przeprowadzono również badania elektryczne, które wykazały, że węgiel szklisty poprawia przewodnictwo elektryczne polietylenu i osiągnięto prób perkolacyjny na poziomie 5% objętościowych dla μ GC oraz 4% dla $s\mu$ GC. Różnica na korzyść submikrometrycznego węgla szklistego wynika z lepszego rozproszenia cząstek w osnowie polimerowej.

W przypadku badań dotyczących kompozytów heterofazowych przygotowano próbki do badań metodą druku 3D oraz prasowaniem na gorąco. W przypadku kompozytów zawierających nano- Al_2O_3 przeprowadzono badania trybologiczne. Badania prowadzone były z przeciwpróbką w postaci kulki ze stali nierdzewnej oraz tlenku glinu. Stwierdzono, że główny mechanizm tarcia polega w pierwszej kolejności na mikroskrawaniu na krótkim dystansie, który przechodzi w odkształcenie plastyczne i plastyczne płynięcie. Nie wykazano istotnej różnicy w mechanizmie tarcia między próbkami wykonanymi metodą druku 3D, a prasowanymi na gorąco. Wykazano, że dodatek węgla szklistego pozwala na powstanie trybofilmu węglowego pozwalającemu na samo smarowanie w trakcie tarcia. Dodatkowo, dodatek węgla szklistego pozwala na ograniczenie zużycia w przypadku kompozytów zawierających nano- Al_2O_3 , co jest efektem powstawania trybofilmu węglowego. Nie stwierdzono istotnego wpływu wielkości ziarna na zachowanie kompozytów trybologicznych.

Kompozyty heterofazowe zawierające SbSI przeprowadzone były na próbkach drukowanych 3D. Sprawdzano odpowiedź piezoelektryczną próbek podczas dynamicznego obciążenia. Badania

Przeprowadzone badania można podsumować siedmioma głównymi wnioskami:

1. Opracowane i zastosowane parametry technologiczne pozwoliły na efektywne uzyskanie zarówno filamentów kompozytowych HDPE/GC, jak i elementów końcowych metodą druku 3D FDM. To potwierdziło tezę doktorską.
2. Dodatek cząstek węgla szlistego wpływa na krystalizację matrycy i utrudnia ruch łańcuchów polimerowych. Skutkuje to mniejszymi krystalitami i wyższą wytrzymałością mechaniczną kompozytów w porównaniu z czystym HDPE.
3. Różnica w wydajności kompozytów zależy od wielkości szklistych cząstek węgla. Mikrometryczny węgiel szklisty (μ GC) miał większy wpływ na wytrzymałość mechaniczną niż submikrometryczny węgiel szklisty ($s\mu$ GC). Ponadto nie zaobserwowano istotnej różnicy w wydajności podczas tarcia.
4. Ze względu na różnice w wielkości cząstek, submikrometryczny węgiel szklisty zwiększa przewodność matrycy HDPE bardziej niż mikrometryczny węgiel szklisty.
5. Dodanie szklistego węgla do kompozytów z nano-glinu powoduje zmniejszenie stopnia zużycia i stabilizację współczynnika tarcia na odległości. Rozmiar cząstek węgla szklistego nie wpływa znacząco na te efekty.
1. Kompozyty HDPE z jodosiarczkiem antymonu (SbSI) wykazują dobrą dyspersję nanodrutów w osnowie polimerowej. Dodatek węgla szklistego do kompozytów powoduje wzrost napięcia oraz generowanej mocy podczas dynamicznego obciążenia. Zaobserwowano ponad 8-krotny wzrost generowanej mocy dla kompozytu zawierającego submikrometryczny węgiel szklisty.
6. Otrzymane kompozyty okazały się użyteczne w technologii druku 3D FDM. Stwarza to realny potencjał dla drukowanych części 3D do zastosowań biomedycznych, aplikacji odporności na zużycie trybologiczne lub czujników tensometrycznych.