

# Włókna węglowe

**Włókna węglowe to materiał, który zrobił błyskawiczną karierę i dzięki znaczącej obniżce kosztów wytwarzania stał się powszechnie dostępny.**

■ WŁODZIMIERZ KUŚMIERCZUK

Postępy współczesnej chemii to w oczach laików przede wszystkim pojawianie się w dobrach technicznych codziennego użytku materiałów zastępujących stosowane tradycyjnie: metale, drewno, skórę, czy włókna naturalne. Coraz częściej materiały polimerowe nie są dla użytkownika zwykłym „plastikiem”. Dzięki marketingowi zna on nazwę tworzywa, z którego wykonane są części jego auta, czy sprzętu do uprawiania sportu i rekreacji. Jest świadomy jego zalet i przewag nad materiałami „tradycyjnymi”. Wie, że do niedawna coś takiego było tylko do dyspozycji kosmonautów i mistrzów sportu wyczynowego. Jednym z takich materiałów, który zrobił błyskawiczną karierę i dzięki znaczącej obniżce kosztów wytwarzania stał się powszechnie dostępny, są włókna węglowe. Nasi uczniowie wiedzą częstokroć znacznie więcej od nas o ich wykorzystaniu, a ponieważ uczymy ich o odmianach alotropowych węgla już w gimnazjum, warto wyjaśnić na lekcji chemii, czym jest włókno węglowe.

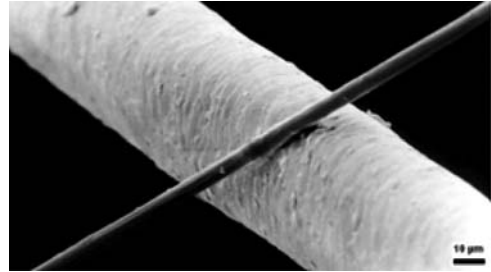
## Początki włókna węglowego i jego historia

Za twórcę pierwszego włókna węglowego można uznać T. A. EDISONA, który w swojej żarówce, opatentowanej w 1879 roku, zastosował je do wykonania żarnika. Materiał ten EDISON uzyskał przez ogrzewanie w warunkach beztlenowych celulozy zawartej w bawełnie. Zachodzi wówczas proces rozkładu celulozy z zachowaniem łańcucha polimerowego i powstaje włókno przewodzące prąd. W udoskonalonych żarówkach węgiel zastąpiono wolframem, ale

w amerykańskiej marynarce używano żarówek z włóknem węglowym aż do roku 1960, gdyż rozgrzany drucik wolframowy łatwiej zrywa się podczas wstrząsów niż włókno węglowe.

Włókno węglowe, które można uważać za pierwsze współczesne, wytworzył w 1957 roku dr ROGER BACON, pracujący dla *Union Carbide Parma Technical Center* (Cleveland – Ohio). Surowcem był nylon, który ogrzewany ulegał karbonizacji (uwęgleniu). Produkt ten początkowo odznaczał się niską zawartością węgla, w stosunku do obecnie uzyskiwanej (do 100%), oraz niskimi parametrami wytrzymałości i sprężystości. Amerykanie rozwijali technologię produkcji włókien węglowych głównie na bazie nylonu i paku naftowego. Parametry uzyskiwanych włókien zaczęły osiągać niewiarygodne wręcz wartości. LEONARD SINGER (*Union Carbide*) opatentował w 1977 roku metodę produkcji takiego włókna z paku naftowego zwaną „*taffy-pulling*”, przez analogię do produkcji z karmelu popularnych amerykańskich cukierków „ciągutek” (ang. *taffy*). Ogrzewany do bardzo wysokiej temperatury pak jest wyciągany przez specjalne urządzenie (również opatentowane), a długie cząsteczki związków węgla ulegają wówczas wzdłużnej orientacji (uzyskują strukturę ciekłokrystaliczną) i ulegają karbonizacji do włókna węglowego o wysokiej zawartości węgla (do 85%). Włókno otrzymane tą metodą ma ultrawysoki **moduł sprężystości** (moduł YOUNGA) – nawet do 1000 GPa oraz dobre przewodnictwo cieplne. Ten ro-

dziej technologii stosowany jest obecnie rzadko do produkcji włókien o specjalnym przeznaczeniu, gdyż metoda jest kosztowna. We wczesnych latach 60-tych Amerykanie zaczęli używać jako surowca poliakrylonitrylu (PAN), ale wkrótce z niego zrezygnowali. Technologie produkcji włókien z PAN rozwijali Japończycy, a następnie Brytyjczycy, uzyskując znakomite efekty, a przy tym bardzo znacząco obniżając koszty ich wytwarzania. Obecnie PAN jest najczęściej stosowanym na świecie prekursorem włókien węglowych.



Rys. 1. Włókno węglowe o średnicy 6  $\mu\text{m}$  (czarne) na tle włosa ludzkiego.

Źródło: wikipedia.org/wiki/Karbon\_fiber

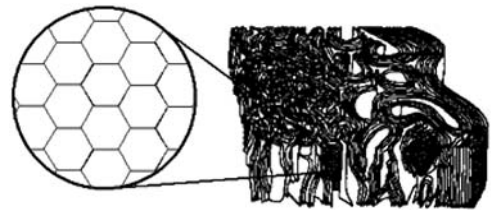
### Struktura i właściwości włókien węglowych

Pojedyncze włókno węglowe jest długą rurką o średnicy 5–10  $\mu\text{m}$ . Składa się prawie wyłącznie z węgla. Jego struktura przypomina do pewnego stopnia strukturę grafitu.

Kryształ grafitu składa się z płaskich cząsteczek węgla (grafenów), gdzie atomy węgla tworzą układ sześciokątów, a arkusze grafenów ułożone są równolegle. Między tymi cząsteczkami działają słabe siły van der Waalsa, co sprawia, że grafit jest miękki i kruchy.

W zależności od użytego prekursora i warunków karbonizacji włókno węglowe może mieć strukturę grafitową, turbostratyczną albo zawierać fragmenty obu struktur.

Włókna węglowe wytwarzane z paku naftowego, który w momencie formowania ma strukturę ciekłokrystaliczną, zachowują uporządkowany powierzchniowo, heksagonalny układ atomów węgla. Powierzchnie ułożone są warstwowo, z tym że warstwy są pofałdowane. Krystaliczna struktura spr-



Rys. 2. Struktura włókna węglowego.

Źródło: <http://www.chem.wisc.edu>

wia, że materiał ma bardzo wysoki współczynnik sprężystości (kilkaset GPa) i, dzięki dużemu udziałowi atomów o hybrydyzacji  $sp^2$ , dobre przewodnictwo cieplne. Włókna otrzymywane z PAN mają strukturę turbostratyczną. Arkusze atomów węgla są tu zwinięte wzdłuż osi włókna i w sposób przypadkowy pozaginane. Włókno takie ma dużą wytrzymałość na zrywanie, nawet do 6 GPa. W zastosowaniach technicznych wykorzystuje się oba typy strukturalne włókien. Porównanie parametrów stali o wysokiej sprężystości ze standardowym włóknem węglowym przedstawiono w Tab. 1.

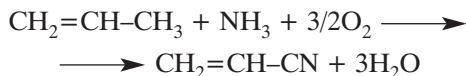
Tabela 1.

### Parametry stali o wysokiej sprężystości i standardowego włókna węglowego

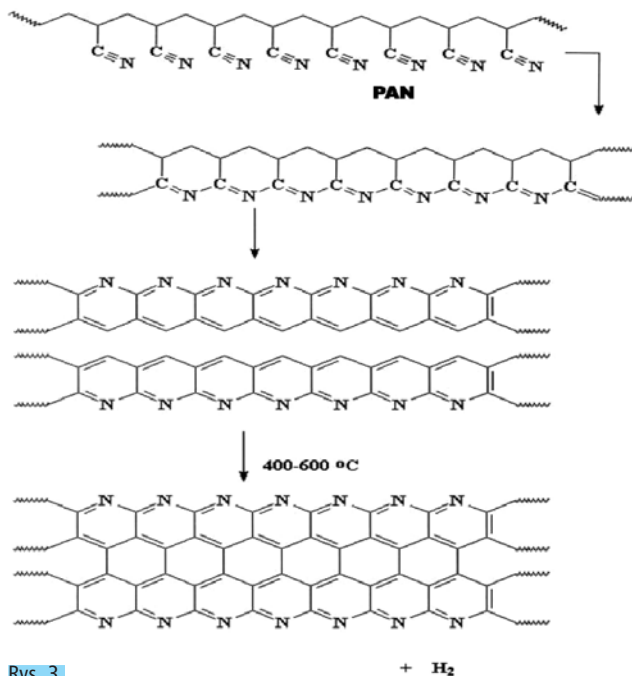
Material	Wytrzymałość na rozciąganie [GPa]	Moduł sprężystości [GPa]	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Wytrzymałość/gęstość
standardowe włókno węglowe	3,5	230,0	1,75	2,00
stal o wysokiej sprężystości	1,3	210,0	7,87	0,17

### Chemizm wytwarzania włókien węglowych

Włókno węglowe powstaje w procesie przekształcania w wysokich temperaturach struktury organicznych polimerów o bardzo długich łańcuchach. Zawartość węgla w produkcie znacząco wzrasta, stąd nazwa procesu – **karbonizacja** (grafityzacja). Najczęściej stosowanym polimerowym prekursorem jest obecnie PAN, otrzymywany przez polimeryzację akrylonitrylu ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ). Nitryle są związkami, które pojawiają się w niektórych licealnych podręcznikach dla rozszerzonego programu chemii, ale przedstawiana tam metoda ich otrzymywania (z acetylenu i cyjanowodoru) nie ma nic wspólnego z praktyką przemysłową. Monomer ten uzyskuje się jednoetapową metodą przez utleniającą amonolizę propenu w obecności odpowiednich katalizatorów. Sumę reakcji elementarnych dla tego procesu można zapisać:



Ciąg początkowych przekształceń poliakrylonitrylu obrazuje schemat reakcji pokazany na Rys. 3.



Rys. 3.

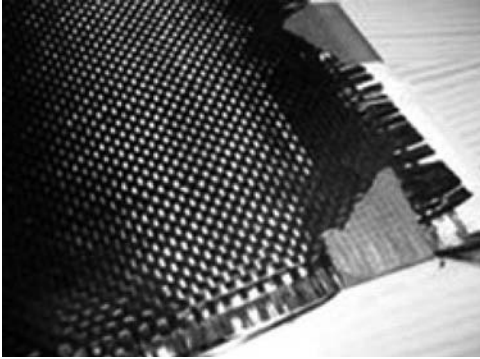
Aby włókno węglowe otrzymane z PAN miało dobre właściwości mechaniczne, polimer musi odznaczać się dużą czystością i masą cząsteczkową ok. 100 000 u. Najpierw PAN poddaje się utleniającej stabilizacji w piecu wielostrefowym o rosnącej w sposób ciągły temperaturze (150–300°C). Otrzymany produkt ulega następnie dwuetapowej karbonizacji w innym piecu, w atmosferze gazu obojętnego (zwykle azotu). Temperatura wzrasta wówczas od 1000°C do 2500°C. Większość wodoru, azotu i tlenu usuwana jest w postaci substancji gazowych i tworzy się grafitopodobna struktura o bardzo dużym udziale atomów węgla, którego orbitalom walencyjnym przypisuje się hybrydyzację  $sp^2$ . Dodatkowe ogrzewanie do temperatury ok. 3000°C prowadzi do włókna węglowego o wysokim współczynniku sprężystości i jeszcze wyższej zawartości węgla.

### Zastosowania

Splot tysięcy pojedynczych włókien tworzy nić, z której wytwarza się *tkaniny* (Rys. 4).

Większość wytwarzanych włókien stosowana jest jako materiał wzmacniający w kompozytach, gdzie zalewa się je jakimś rodzajem polimeru, np. żywicy epoksydowej. Ten drugi składnik nosi nazwę matrycy. Właściwości kompozytów zależą od stopnia uporządkowania włókien, jego zawartości masowej, rodzaju polimeru matrycy. Uzyskiwane materiały kompozytowe mają zróżnicowane właściwości, stąd wszechstronność ich zastosowań. Ogromna wytrzymałość, a przy tym lekkość wyrobów kompozytowych wzmacnianych włóknom węglowym to ich główna zaleta. Ich barwa zmienia się od szarej do czarnej. Do pospolitych wyrobów konsumenckich z włóknom węglowym należą, np.

- sprzęt sportowy: rakiетки do tenisa stołowego, wędki, ro-



Rys. 4.

wery, łodzie (kadłuby, maszty), obuwie, ubrania, tarcze i koperty zegarków i inne;

- obudowy laptopów i sprzętu audio, instrumenty muzyczne, ale także drzwi i krzesła;
- elementy konstrukcji samolotów (w tym największych pasażerskich), aut, motocykli i wiele akcesoriów używanych w motoryzacji.

**W budownictwie** stosuje się już **beton zbrojony prętami z włókna węglowego** zamiast stałą. Może on służyć do wznoszenia nowych, lżejszych i odporniejszych budowli lub naprawy i modernizacji już istniejących, np. mostów. Nie tylko przedłuża to ich żywotność, bo zbrojenie nie koroduje i nie ulega zmęczeniu jak stal, ale także zwiększa wytrzymałość konstrukcji.

**Grafit wzmocniony włóknom węglowym** jest materiałem konstrukcyjnym stosowanym w warunkach wysokiej temperatury. Używa się go do filtracji gazów o wysokiej temperaturze, wytwarzania elektrod o dużej powierzchni i całkowicie odpornych na korozję, a także jako składnika antystatycznego.

**Aktywowane włókna węglowe** stosuje się w domowych filtrach do wody i w wojskowych maskach przeciwgazowych; nie są stosowane jako materiał wzmacniający. Prekursorem jest dla nich celuloza, np. w postaci jedwabiu wiskozowego, lub włókna winylowe. Tkaniny z takich włókien ogrzewa się do 1300°C w słabo utleniającej atmosferze (CO<sub>2</sub> lub para wodna). Nadaje to produktowi porowatą strukturę i olbrzymią powierzchnię sorpcyjną. Po nasyceniu powierz-

chni adsorbent można łatwo zregenerować i stosować powtórnie.

### Recykling kompozytów z włóknom węglowym

Recykling materiałów kompozytowych jest szczególnie utrudniony ze względu na różne rodzaje szkieletu i matrycy, a przez to kosztowny. Materiały odpadowe z kompozytów klasyfikuje się jako odpady potencjalnie niebezpieczne i część krajów Unii Europejskiej od roku 2004 wprowadziła zakaz ich składowania na wysypiskach. Powierzchnia włókna węglowego pokrywana jest przed zainicjowaniem w matrycy substancjami zwiększającymi przyleganie żywicy. Znajdują się wśród nich związki chromu(VI), których uwalnianie do środowiska jest poważnym zagrożeniem. Spalanie kompozytu prowadzi z kolei do uwalniania do powietrza mikroskopijnych, przewodzących prąd włókien i także nie wchodzi w grę. Ponieważ włókno węglowe jest cennym materiałem, jego regeneracja z odpadów może być zyskownym przedsięwzięciem. Inicjatorem recyklingu takich odpadów był przemysł lotniczy, zużywający obecnie ogromne ilości tego tworzywa. We wprowadzonym na rynek w 2007 roku najnowszym modelu samolotu *Boeing 787 „Dreamliner”*, *Airbus A-350*, włókno węglowe stanowi ok. 50% masy. Stosuje się kilka technologii recyklingu tzw. trzeciej generacji. Jedną z nich, zwaną konwersją katalityczną, prowadzoną w rafineriach ropy naftowej, pozwala uzyskać z materiału matrycy związki organiczne, które mogą być składnikami paliw i impregnantami do drewna. Odzyskane włókno węglowe szkieletu ma czystość powyżej 99% (!). Niedostatkami jest to, że włókno regenerowane jest krótsze od pierwotnego na skutek cięcia lub mielenia kompozytu, stąd ma węższy zakres zastosowań. Jest za to tańsze od nowo wytworzonego, a parametry wytwarzanych z niego kompozytów są nieco gorsze.

Mgr **WŁODZIMIERZ KUŚMIERCZUK**

Gimnazjum Nr 3 oraz I Społeczne Liceum Ogólnokształcące w Zamościu.