

Łukasz WIERZBICKI\*, Józef STABIK

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej

\* e-mail: lukasz.wierzbicki@polsl.pl

## Rezystywność skrośna kompozytów epoksydowych ze stopami niskotopliwymi

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki pomiarów rezystancji skrośnej, kompozytów o osnowie epoksydowej napełnianych stopami niskotopliwymi. W badaniach wykorzystano stop Lipowitz'a i stop Wood'a oraz żywicę epoksydową (Epidian 6) sieciowaną tri-etyleno-tetra-aminą (utwardzacz Z1). Wykonane kompozyty zawierały odpowiednio 20, 40, 60 i 80 % wagowo wymienionych stopów. Ideą przedstawionych w pracy badań, jest sprawdzenie możliwości wykorzystania ciekłego napełniacza metalicznego do modyfikacji właściwości elektrycznych materiałów polimerowych. Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych potwierdzają taką możliwość.

**ELECTRICAL VOLUME RESISTIVITY OF EPOXY COMPOSITES WITH LOW MELTING POINT ALLOYS**

**Summary.** The paper presents the results of measurements of volume resistivity of epoxy matrix composites filled low melting point alloys. In the research, Lipowitz and Wood's alloys were used and an epoxy resin (Epidian 6) cured with tri-ethylene-tetra amine (Z1 hardener). Composites were made with 20, 40, 60 and 80% by weight contents of the alloy. The idea of the presented research was to check the possibility of using molten metal fillers to modify the electric properties of polymeric materials. The research results confirm such possibilities.

### 1. WSTĘP

Tworzywa polimerowe są szeroko stosowane w przemyśle elektrotechnicznym głównie z powodu swoich własności dielektrycznych. Znajdują zastosowanie jako izolatory, obudowy, podłoża warstwy przewodzącej w płytach do montażu układów elektronicznych, itp. Charakteryzują się wysoką rezystywnością (określaną także przez oporność właściwą lub skrośną), mieszczącą się w zakresie od  $10^{11}$  do  $10^{17}$   $\Omega\cdot\text{m}$  [1]. Dla porównania rezystywność szkła, zaliczanego do bardzo dobrych izolatorów elektrycznych, wynosi  $10^{14}$   $\Omega\cdot\text{m}$  [2].

Należy wspomnieć, że istnieje również grupa polimerów elektroprowadzących. Jest to grupa materiałów produkowana w bardzo małych ilościach i wykorzystywana w bardzo wymagających zastosowaniach, głównie z powodu wysokiej ceny.

Tworzywa polimerowe poza rezystywnością skrośną, charakteryzują się również dużą rezystywnością powierzchniową. Badania wskazują, że rezystancja powierzchniowa jest przeważnie dziesięciokrotnie mniejsza niż oporność właściwa dla tego samego tworzywa [1].

Tworzywa polimerowe charakteryzują się obojętnością elektryczną, jednakże pod wpływem takich oddziaływań mechanicznych jak tarcie czy mieszanie, zachwianiu ulega równowaga między ładunkami dodatnimi jąder atomów, a ładunkami ujemnymi elektronów. Efektem jest nierównomierność rozłożenia elektronów w materiale tworzywa, co może doprowadzić do gromadzenia się ładunków elektrycznych na powierzchni tworzywa polimerowego. Zjawisko to znane jest jako elektryzowanie się materiałów [1].

Gromadzenie się ładunku na powierzchni tworzyw jest związane głównie z bardzo dobrymi własnościami izolacyjnymi polimerów, które to powodują, że zgromadzone na powierzchni elektrony nie mogą przemieszczać się do wnętrza materiału ani rozpryskiwać się po tej powierzchni. Skłonność tworzyw polimerowych

do elektryzowania się, uznawana jest w niektórych okolicznościach za wadę, gdyż sprzyja osadzaniu się kurzu, lub może powodować wyładowania elektryczne przy zbliżaniu lub kontakcie z elementami nładowanymi przeciwnie lub elektrycznie obojętnymi. Takie zachowanie materiału ogranicza jego stosowanie w warunkach, gdzie iskra może wywołać zapłon gazu lub pyłu, a także tam gdzie zgromadzony ładunek może wpływać negatywnie na działanie wrażliwych układów elektronicznych [1].

W celu ograniczenia elektryzowania się tworzyw polimerowych, celem zwiększenia jego stosowalności, wprowadza się napełniacze przewodzące, które zwiększają przewodnictwo elektryczne materiału i odprowadzają gromadzące się ładunki elektryczne. Takim sposobem można zmniejszyć opór właściwy do poziomu niższego niż  $10^9$   $\Omega\cdot\text{m}$  [8]. Jest to wartość maksymalna, dopuszczalna w wielu zastosowaniach, w których istnieje niebezpieczeństwo wybuchu gazów lub pyłów. Typowymi napełniaczami zmniejszającymi rezystywność są związki węgla oraz proszki metali.

Celem przedstawionych badań było wykazanie możliwości stosowania stopów niskotopliwych jako napełniaczy modyfikujących rezystywność tworzyw polimerowych.

Za stopy niskotopliwe uznaje się zwykle stopy metali, których temperatura topnienia nie przekracza temperatury wrzenia wody ( $100^\circ\text{C}$ ). Składają się z bizmutu, ołowiu, cyny, kadmu czasem indu [3]. Są to stopy o znormalizowanym składzie chemicznym opisanym normą PN-91/H-87203. Wykorzystywane są w szerokim zakresie do produkcji różnych narzędzi, w odlewnictwie, obrabianiu miękkich metali i szkła, mocowania i kotwiczenia części maszyn.

Niska temperatura topnienia jest cechą, która umożliwia przetwarzanie tychże stopów metodami typowymi dla przetwórstwa materiałów polimerowych – zarówno termoplastycznych [4] jak i utwardzalnych [5-7].

**Tabela 1. Składniki stopów niskotopliwych (wg PN-91/H-87203)**

Nazwa	Nominalny skład [%]				Dopuszczalne zanieczyszczenia [%]			
	Bi	Sn	Pb	Cd	Fe	Cu	As	Sb
<b>TBC12</b> (Stop Wood'a)	50	od 12 do 13	od 24,5 do 25,4	od 12 do 13	0,05	0,05	0,01	0,01
<b>TBC13</b> (Stop Lipowitza)	50	od 13 do 14	od 26 do 27	od 9,5 do 10,5	0,05	0,05	0,01	0,01

Stopami niskotopliwymi przyjętymi do badań były: stop Lipowitza oraz stop Wood'a. Skład obu stopów zamieszczono w tabeli 1.

Według danych producenta stopów [8], które zostały użyte w badaniach, stop Wooda charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą 70°C, natomiast stop Lipowitza – 80°C.

W pracy wykorzystano obydwa stopy do modyfikacji rezystywności żywicy epoksydowej. Wykonane eksperymenty są kontynuacją badań nad własnościami elektrycznymi kompozytów epoksydowych napełnianych stopami niskotopliwymi [9].

## 2. BADANIA WŁASNE

### 2.1. Materiał badawczy

Eksperyment przeprowadzono na próbkach kompozytów o osnowie żywicy epoksydowej Epidian 6 usieciowanej utwardzaczem Z1 (13 części na 100 części wagowych żywicy) produkcji firmy „Organika-Sarzyna” z Nowej Sarzyny, napełnionej stopem Wooda oraz stopem Lipowitza zakupionych w firmie „Innovator” z Gliwic. Z powyższych materiałów wykonano próbki odpowiednio o 20, 40, 60 i 80% udziale wagowym każdego ze stopów w żywicy.

### 2.2. Przygotowanie próbek badawczych

Próbki badawcze przygotowano według założonej procedury. W pierwszej kolejności odmierzone odpowiednie ilości składników, by uzyskać zamierzone stężenia stopów w kompozycie. Żywicę wstępnie odgazowano w suszarce próżniowej. W następnej kolejności stop Lipowitza ogrzewano w suszarce laboratoryjnej, w temperaturze 140°C, aż do całkowitego stopienia, natomiast stop Wood'a ogrzewano w temperaturze 120°C. Zabieg ten stosowano, by przetopić nie tylko stop, ale także trudniej topliwe tlenki na jego powierzchni. Składniki kompozytu mieszano w temperaturze 90°C w stalowej zlewie z płaszczem grzewczym termostatowanym olejem silikonowym za pomocą ultratermostatu. Uzyskane mieszaniny żywicy i stopów ochłodzono do temperatury pokojowej i wymieszano z utwardzaczem. Stopione stopy wymieszano z żywicą, za pomocą tarczy dyspersyjnej – typu „Z”, zamontowanej na mieszalniku wysokoobrotowym Dispermat LC30. Prędkość obwodowa mieszania (21,5 m/s) oraz czas mieszania (15 minut), zostały przyjęte

zgodnie z wytycznymi producenta mieszalnika, firmy VMA-GETZMANN GMBH.

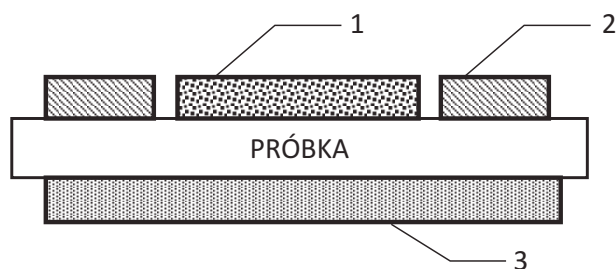
Gotowe mieszaniny odlewano do form stalowych, formując próbki w kształcie krążków o średnicy 60 mm i wysokości 3 mm. W następnym kroku, próbki utwardzono w suszarce laboratoryjnej, w temperaturze 24°C w czasie 24 godzin,

Powierzchnię swobodną uzyskanych próbek badawczych poddano szlifowaniu w celu usunięcia powstałego menisku.

### 2.3. Badania dielektryczne

Właściwa część badań polegała na wyznaczeniu oporności skrośnej wykonanych próbek. Badania przeprowadzone zostały na mierniku wysokiej oporności Agilent 4339B produkcji firmy Agilent Technologies Japan Ltd. Stanowisko pomiarowe zostało szczegółowo przedstawione w artykule [9].

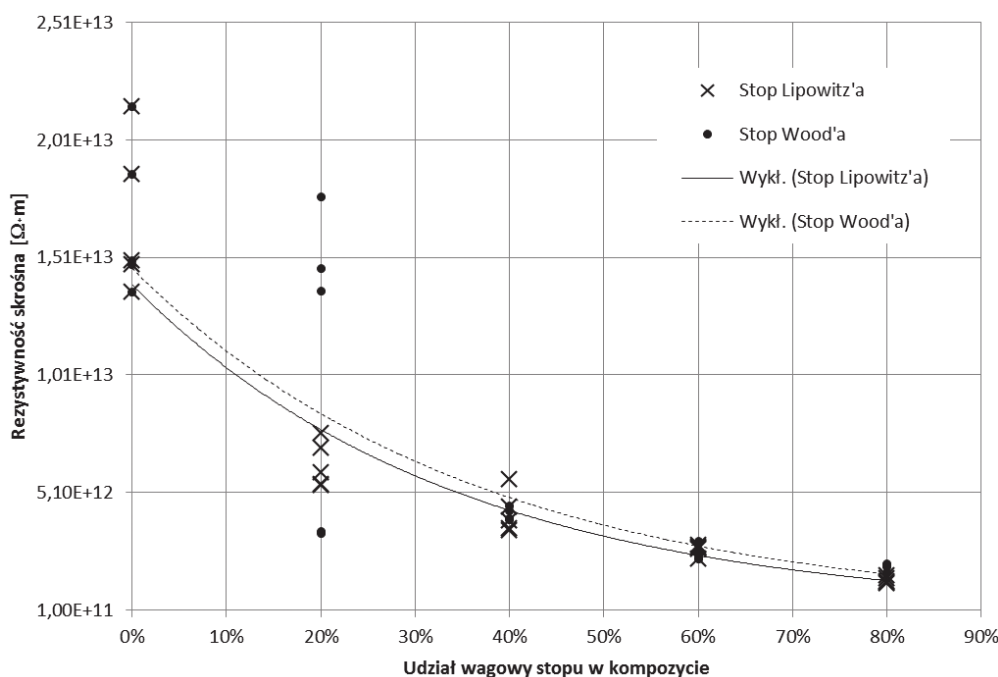
Stanowisko badawcze oraz badania zostały wykonane w oparciu o Polskie Normy PN-88/E-04405 i PN-EN 62631-1:2011E.



Rys. 1. Układ elektrod pomiarowych. 1) – elektroda pomiarowa, 2) – elektroda napięciowa w pomiarze rezystancji powierzchniowej, 3) – elektroda napięciowa w pomiarze rezystancji powierzchniowej.

Każda próbka została przebadana przy napięciu stałym 500V. Pomiary wykonano przy pomocy elektrod wykonanych z brązu [9]. Elektroda pomiarowa miała średnicę 30 mm, elektroda służąca do pomiaru rezystancji powierzchniowej miała średnicę wewnętrzną 33 mm, a zewnętrzną 53 mm, natomiast elektroda wykorzystywana przy pomiarze rezystancji skrośnej miała średnicę 53 mm (Rys. 1). Wszystkie elektrody miały grubość 8 mm.

Każdy pomiar powtórzony został pięciokrotnie. Za wynik końcowy uznawano wartość średnią.



Rys 2. Zależność rezystywności skrośnej od wagowego udziału stopów Wood'a i Lipowitza w kompozycie o osnowie Epidianu 6. Wykł. – oznaczenie funkcji wykładniczej

### 3. WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki rezystancji oraz pomiary geometryczne próbek, posłużyły do wyznaczenia rezystywności.

Wyniki zależności rezystywności skrośnej od wagowego udziału stopów przedstawiono na wykresie (Rys. 2). Linia kropkowana i ciągła obrazują postacie funkcji aproksymacyjnych, uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów. Najlepsze dopasowanie modeli aproksymacyjnych do punktów pomiarowych uzyskano wykorzystując wykładniczą postać tych funkcji. Postacie funkcji aproksymacyjnych oraz wartości współczynników determinacji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Postacie funkcji aproksymacyjnych i współczynniki determinacji uzyskane dla zależności rezystancji skrośnej od wagowego udziału stopów niskotopliwych w kompozycie (y – rezystancja skrośna, x – udział wagowy stopu w kompozycie)

		Model aproksymacyjny	Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>
Stop Lipowitza	————	$y = 1E+13e^{-2,92x}$	0,9488
Stop Wood'a	-----	$y = 1E+13e^{-2,744x}$	0,8169

Przedstawione na rysunku 2 wykresy, ilustrujące wykładnicze funkcje aproksymacyjne, w dobry sposób opisują zależność pomiędzy rezystywnością skrośną a udziałem fazy metalicznej w kompozycie. Świadczą o tym duże wartości współczynnika determinacji R<sup>2</sup>, dla obu modeli. Nieco mniejszy współczynnik, dla funkcji opisującej wpływ stopu Wood'a, spowodowany jest dużym rozrzutem wartości przy 20-procentowym udziale

stopu. Mogło być to spowodowane trudnością jednorodnego zdyspergowania stopu w osnowie epoksydowej.

Obie funkcje przebiegają obok siebie, niemal równolegle, i cechują się niewielkim przesunięciem. Wpływ obu stopów, na rezystywność skrośną można uznać za niemal identyczny.

### 4. PODSUMOWANIE

Przedstawione w artykule, wyniki badań dowodzą, że stopy niskotopliwe mogą istotnie wpływać na rezystywność materiałów polimerowych.

Wpływ ten jest szczególnie widoczny w przypadku rezystywności skrośnej. Przy udziale 40% stopu niskotopliwego rezystywność powierzchniowa zmniejsza się o rząd wielkości. Analizując wyniki badań wydaje się, że wpływ obu stopów, na rezystywność skrośną, jest niemal identyczny.

### LITERATURA

- [1] Hyla I., Tworzywa Sztuczne właściwości – przetwórstwo – zastosowanie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000
- [2] Mitchell B. S., An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, John Wiley & Sons, 2004
- [3] Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2002
- [4] Trojanowska-Tomczak M., Steller R., Ziąja J., Szafran G., Szymczyk P., Preparation and Properties of Polymer Com-

- posites Filled with Low Melting Metal Alloys, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Volume 53, Issue 5, 2014, p. 481-487.
- [5] Stabik J., Wierzbicki Ł., Epoxy resins and low melting point-alloy composites, *Archives of Materials Science and Engineering* 48/1 (2011) 5-11.
- [6] Wierzbicki Ł., Stabik J., Epoxy composites filled with Wood's alloy, *Proceeding of the International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science*, (2011) 81.
- [7] Stabik J., Wierzbicki Ł., Influence of low melting point alloy on strength properties of epoxy resin, *Archives of Materials Science and Engineering* 60/1 (2013) 13-23.
- [8] [www.innovator.com.pl/stopy\\_metali/stopy\\_niskotopliwe](http://www.innovator.com.pl/stopy_metali/stopy_niskotopliwe), dostępność strony na dzień 11.09.2014
- [9] Wierzbicki Ł., Wpływ stopu Lipowitza na oporność elektryczną żywicy epoksydowej, *Przetwórstwo Tworzyw* 4/19 (2013) s.414-417.

## SPROSTOWANIE

W numerze 6(162)/20 z 2014 (listopad – grudzień) w artykule o polskim tytule „Wykorzystanie spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR do badania rozkładu sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu *n*-butylu)” (str. 555), którego autorami są: M. Pasich, M. Siołek, N. Henzel i M. Matlengiewicz znalazły się dwa błędy:

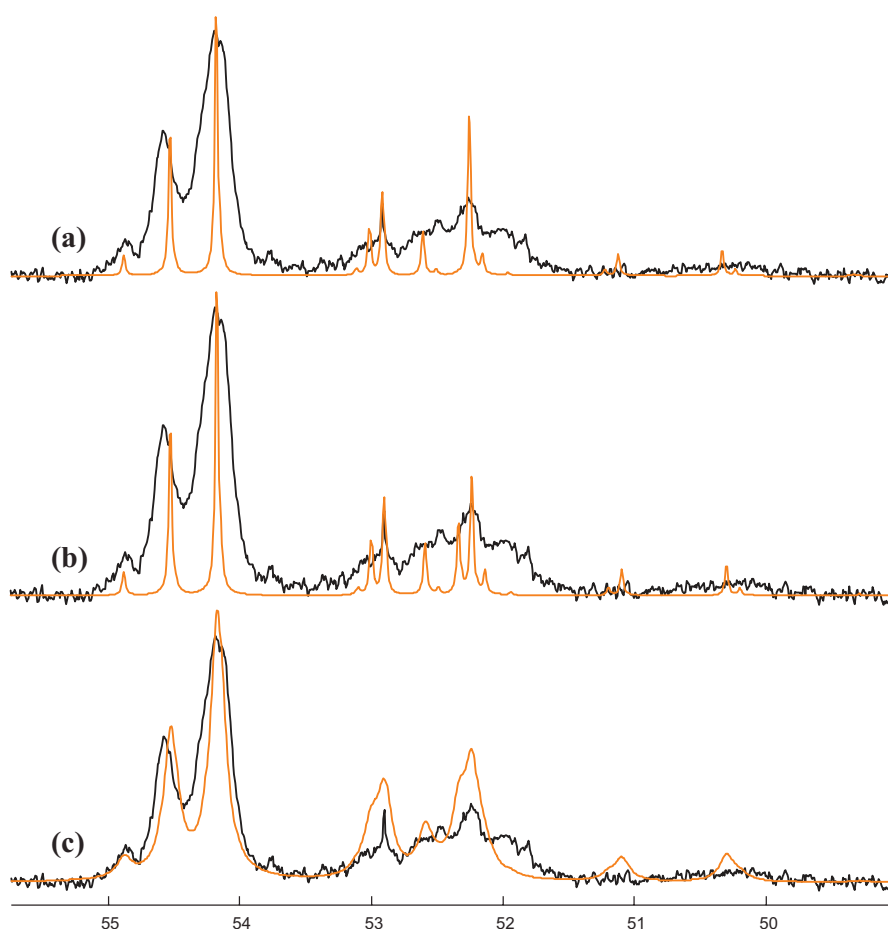
1) w polskim tłumaczeniu tytułu z j. angielskiego – „*Distribution of configurational sequences in poly(*n*-butyl methacrylate) by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy*” – zabrakło przed-

rostka „*met*” w nazwie homopolimeru; w tytule winno być – *poli(metakrylan *n*-butylu)*;

2) ponadto na str. 560 w/w artykule zamieszczony został niepełny rysunek (Fig. 6), tj. brak w nim widma symulowanego „nałożonego” na widmo eksperymentalne oraz brak podpisu. Pełny rysunek wraz z podpisem winien wyglądać jak niżej.

Autorów serdecznie przepraszamy.

Red.



**Figure 6.** Simulation of the  $\beta\text{-CH}_2$  signal of PnBuMA in  $\text{CDCl}_3$  using 1<sup>st</sup> order Markov statistics and incremental calculation of chemical shifts (linewidth 2 Hz) (a), with the incremental of hexad-octad positions (linewidth 2 Hz) (b), with the incremental of hexad-octad positions (linewidth 9 Hz) (c)