

Łukasz WIERZBICKI\*, Tomasz ORŁOWSKI\*\*

\*Politechnika Śląska

\*\*Dynamic Technologies Polska Sp. Z o.o.

e-mail: lukasz.wierzbicki@polsl.pl

## Własności reologiczne mieszaniny żywicy epoksydowej i stopu niskotopliwego

**Streszczenie:** Głównym celem niniejszego artykułu było przedstawienie lepkości dynamicznej oraz kinematycznej kompozytu żywicy epoksydowej i stopu niskotopliwego, a także określenie wpływu różnych czynników na zmiany lepkości mieszaniny. W pracy przedstawiono wyniki badań lepkości kompozytu. W badaniach wykorzystano jako osnowę kompozytu Epidian 6 oraz stop Wood'a jako napełniacz. Badania lepkości przeprowadzono w różnych temperaturach z zakresu 20–90 °C, za pomocą lepkościomierza Höpplera. Celem eksperymentu było sprawdzenie możliwości wykorzystania napełniacza metalicznego do zmiany lepkości materiałów polimerowych.

**Słowa kluczowe:** lepkość, żywica epoksydowa, napełniacze metalowe, stop niskotopliwy, stop Wood'a.

### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN AND A LOW MELTING POINT ALLOY MIXTURE

**Abstract:** The main objective of this article was to present a dynamic and kinematic viscosity of the composite epoxy resin and low-melting alloy, as well as to determine the impact of various factors on the changes in viscosity of the mixture. The paper presents the results of research the viscosity of the composite. The study used as matrix composite Epidian 6 and Wood's alloy as a filler. Viscosity test was carried out at various temperatures in the range 20 to 90 degrees Celsius, by Hoppler viscosimeter. The aim of the experiment was to verify the possibility of using the filler metal to change the viscosity of the polymer materials.

**Keywords:** viscosity, epoxy resin, metallic fillers, low melting point alloy, Wood's alloy.

### 1. WSTĘP

Reologia ma wiele definicji. Bez względu na ich formę, wszystkie podkreślają konieczność określania związków pomiędzy oddziaływaniem sił zewnętrznych i sił wewnętrznych, które mają wpływ na odkształcenie ciała [1], zachodzące w danym czasie. Czas w jakim obserwujemy dany obiekt decyduje, czy można zaobserwować zjawisko np.: płynięcia bądź relaksacji [2].

Wiedza o własnościach reologicznych tworzyw polimerowych jest podstawową informacją, służącą do określania leżności, pompowności czy wydajności przy procesach technologicznych powlekania. Określa także łatwość, z jaką

materiał może być poddawany obróbce, przetwarzaniu oraz informuje o możliwych trudnościach w trakcie użytkowania materiału [3].

Powiązanie pomiędzy własnościami reologicznymi, a innymi własnościami użytkowymi, umożliwia stosowanie pomiarów lepkości jako miarodajnego i wygodnego sposobu wykrywania zmian w barwie, trwałości, gęstości, zawartości substancji stałych i masy cząsteczkowej [3].

Lepkość pozostanie jednak głównym parametrem przy jakichkolwiek pomiarach przepływu substancji i jest powszechnie wykorzystywanym wskaźnikiem użyteczności i stosowalności materiałów w przemyśle oraz w badaniach nad tworzywami polimerowymi [3].

Tworzywa polimerowe są świetnym przykładem materiałów, wykazujących złożone własności reologiczne, które możemy obserwować w codziennym życiu czy np. w procesach przetwarzania polimerów, użytkowania [1].

Celem przedstawionych w artykule badań była ocena wpływu metalicznych stopów niskotopliwych na lepkość mieszaniny żywicy epoksydowej i tych że stopów.

Stopy te, w warunkach przetwórczych mogą być ciekłe, gdyż z definicji ich temperatura topnienia jest niższa niż 400 °C [4,5,6]. Istnieją także takie, których temperatura topnienia jest niższa od 100 °C. W szczególności te ostatnie stanowią dobry materiał do modyfikacji różnego rodzaju materiałów polimerowych, zarówno termoplastycznych [7,8] jak i termoutwardzalnych [9]. W takim zakresie możliwe jest mieszanie komponentów gdyż oba składniki są płynne.

Klasyczne ujęcie reologii tworzyw napełnionych skupia się na zmianach lepkości wywołanych dodatkiem stałych napełniaczy do uplastycznionego bądź ciekłego tworzywa polimerowego.

Typowe napełniacze wpływają na lepkość przetwarzanej mieszaniny poprzez ich cechy charakterystyczne, takie jak [10,11]:

- rodzaj zastosowanego napełniacza,
- udział napełniacza w materiale polimerowym,
- cechy geometryczne ziaren,
- cechy fizyczne powierzchni ziarna oraz samego ziarna,
- napięcie powierzchniowe.

Jako regułę można przyjąć, że [10,11]:

- lepkość wzrasta najbardziej w przypadku stosowania napełniaczy o wydłużonym kształcie,
- napełniacze w ilości nie przekraczającej 10% objętości zazwyczaj nie zmienia reologicznej natury materiałów polimerowych zachowując ich „pseudoplastyczny” charakter,
- wraz ze wzrostem współczynnika kształtu lepkość maleje,
- wraz ze wzrostem powierzchni właściwej napełniacza lepkość rośnie.

Zaobserwowano również przypadki, w których ziarna w kształcie płytek obniżają lepkość kompozytu w stosunku do tworzywa nienapełnionego. Jest to do tej pory niewyjaśnione zagadnienie w dziedzinie reologii [10].

W przypadku mieszanin, w których stan fizyczny napełniacza jest zależny od temperatury, jak to jest w przypadku stopów niskotopliwych, wpływ na lepkość nie jest znany.

Wcześniejsze badania dowodzą, że kształt napełniacza poniżej temperatury topnienia stopu jest nieregularny lub zbliżony do kuli [12]. W warunkach mieszania na szybkoobrotowym mieszalniku dyspersyjnym, powyżej temperatury topnienia stopu, powinien on przybierać formę kropli.

W laboratoriach Politechniki Śląskiej są wytwarzane kompozyty żywic epoksydowych z stopami niskotopliwymi. W dotychczasowych pracach [9,13,14] skupiano się nad cechami użytkowymi takich kompozytów. Artykuł ten jest poświęcony zagadnieniom dotyczącym samego wytwarzania mieszaniny żywicy i stopu, która po dodaniu utwardzacza stanowi kompozyt polimerowo-metaliczny.

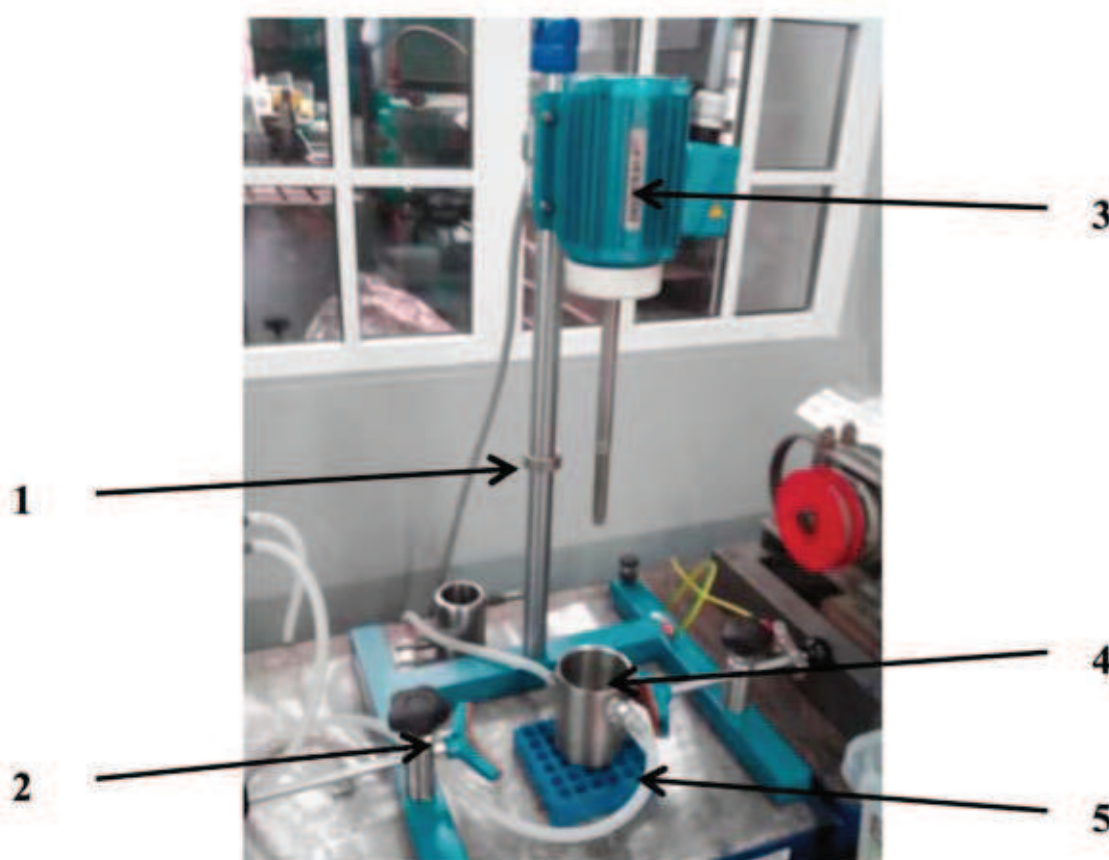
## 2. BADANIA WŁASNE

### 2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Próbki badawcze zostały wykonane z dwóch składników. Osnowę stanowiła powszechnie dostępna na rynku żywica epoksydowa Epidian 6. Jest to niemodyfikowana żywica epoksydowa na bazie Bisfenolu A. Natomiast jako napełniacz wykorzystano stop Wood'a ( $\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{25}\text{Sn}_{12.5}\text{Cd}_{12.5}$ ) zakupiony w firmie Innovator. Temperatura topnienia tego stopu wynosi 65 °C.

Przygotowano trzy próbki materiału kompozytowego o stężeniach wagowych: 5, 10 i 15% napełniacza w żywicy epoksydowej. Czwartą próbką była czysta żywica.

W celu sporządzenia mieszaniny użyto mieszalnika wysokoobrotowego (Rys 1).



Rys. 1. Mieszalnik Dispermat LC30

1 – regulacja wysokości mieszadła, 2 – zaciski zbiornika, 3 – silnik, 4 – zbiornik z płaszczem grzewczym, 5 – silikonowy wąż wypełniony olejem i połączony z ultratermostatem

Fig. 1. The mixer Dispermat LC30

1 – height adjustable agitator, 2 – terminals tank, 3 – engine, 4 – a tank with heating jacket, 5 – silicone hose filled with oil and connected to a thermostat

Zbiornik mieszadła został ogrzany do temperatury 90 °C za pomocą oleju silikonowego krążącego w podwójnych ściankach zbiornika. Ogrzewanie, cyrkulację i właściwą temperaturę oleju zapewniał ultratermostat.

W zbiorniku został umieszczony odmierzony stop Wooda. Po zmianie stanu skupienia stopu ze stałego w ciekły, zbiornik został uzupełniony odmierzoną porcją żywicy epoksydowej.

Wprowadzone składniki zostały poddane procesowi mieszania za pomocą tarczy typu Z, o średnicy 40 mm, z prędkością obrotową tarczy równą 11 000 obr/min. Ponadto proces mieszania przeprowadzano w czasie 15 minut i w temperaturze 90 °C. Takie warunki zapewniły utrzymanie stopu Wooda w stanie ciekłym i zadowalającą homogenizację składników.

### 2.3. BADANIA LEPKOŚCI

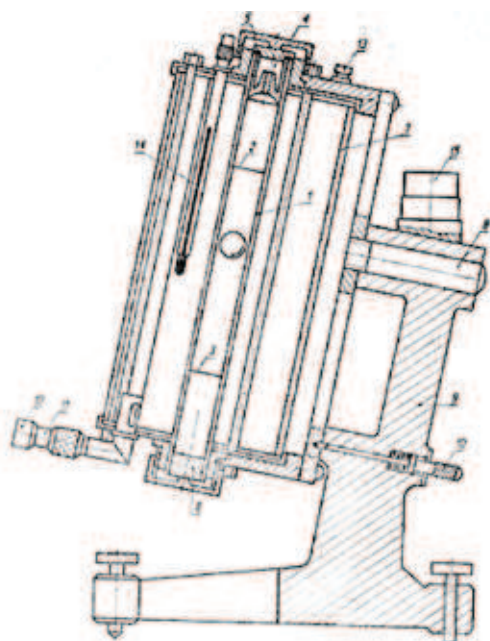
W celu wyznaczenia lepkości dynamicznej i kinematycznej, parametrem który należy znać jest gęstość badanego materiału w temperaturze pomiaru. Próbki o stałej objętości, zostały ogrzane za pomocą suszarki laboratoryjnej w zakresie od 20 do 90°C, co dziesięć stopni i ważone w każdej temperaturze za pomocą wagi analitycznej. Na podstawie objętości i masy obliczono wartość gęstości wykorzystując zależność:

$$\rho = m / V. \quad (1)$$

Natomiast wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela. 1. Zmiana gęstości w zależności od temperatury [g/cm<sup>3</sup>]Table. 1. The density change depending on the temperature [g / cm<sup>3</sup>]

Zawartość wag. stopu Wood'a [%]	0	5	10	15
Temperatura [°C]				
20	1,166	1,193	1,240	1,260
30	1,160	1,190	1,240	1,260
40	1,157	1,175	1,200	1,253
50	1,157	1,175	1,200	1,253
60	1,153	1,175	1,200	1,253
70	1,153	1,175	1,180	1,246
80	1,153	1,170	1,180	1,246
90	1,153	1,170	1,180	1,240



Rys. 2. Lepkościomierz Höpplera.

1 – rura szklana, 2, 3 – znaczniki pomiarowe, 4 – korek z kapilarą, 5 – korek, 6 – korek zamykający, 7 – płaszcz wodny, 8 – oś obrotowa, 9 – podstawa, 10 – śruba do unieruchamiania płaszczki wodnej, 11, 12 – wlot i wylot wody chłodzącej, 13 – króciec do odpowietrzania, 14 – termometr, 15 – poziomica [15]

Fig. 2. Hoppler viscometer.

1 – a glass tube, 2, 3 – measuring tags 4 – plug the capillary 5 – plug 6 – closing cap 7 – water jacket 8 – rotary axis 9 – base 10 – screw to immobilize the water jacket 11 12 – inlet and outlet cooling water, 13 – outlet for venting, 14 – thermometer 15 – spirit level [15]

Przeprowadzone badania wskazują, że w zakresie temperatur od 20 do 90 °C gęstość próbek nie zmienia się znacząco, i nie ma to dużego wpływu na zmianę lepkości. Pomimo to, obliczone wartości gęstości każdej próbki zostały uwzględnione w obliczeniach.

Urządzeniem wykorzystanym bezpośrednio do badań lepkości był lepkościomierz Höpplera typu BH (Rys. 2). Lepkość została zbadana kolejno w temperaturach 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i 90 °C dla każdej próbki. Odpowiednią temperaturę zapewniał płaszcz grzewczy wypełniony wodą destylowaną, otaczający rurę pomiarową wypełnioną badaną cieczą. Lepkość w tej metodzie wyznacza się na podstawie czasu opadania kulki wzorcowej pomiędzy znacznikami w rurce pomiarowej. Pomiary zostały wykonane trzykrotnie dla każdej próbki w każdej temperaturze, a następnie uśrednione. Uzyskane czasy opadania kulek wzorcowych posłużą do wyznaczenia lepkości dynamicznej i kinematycznej.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Po przeprowadzeniu badań i uśrednieniu wyników każdej z prób, przeliczono uzyskane wartości na lepkość dynamiczną, korzystając ze wzoru:

$$\mu_t = k(e_k - e_c)t, \quad (2)$$

gdzie:

$e_k$  – gęstość kulki wzorcowej [g/cm<sup>3</sup>],

$e_c$  – gęstość badanego produktu w temperaturze pomiaru,

$t$  – czas opadania kulki w sekundach.

Natomiast wartość lepkości dynamicznej wynika bezpośrednio z zależności:

$$v_t = \frac{\mu_t}{e_c}, \quad (3)$$

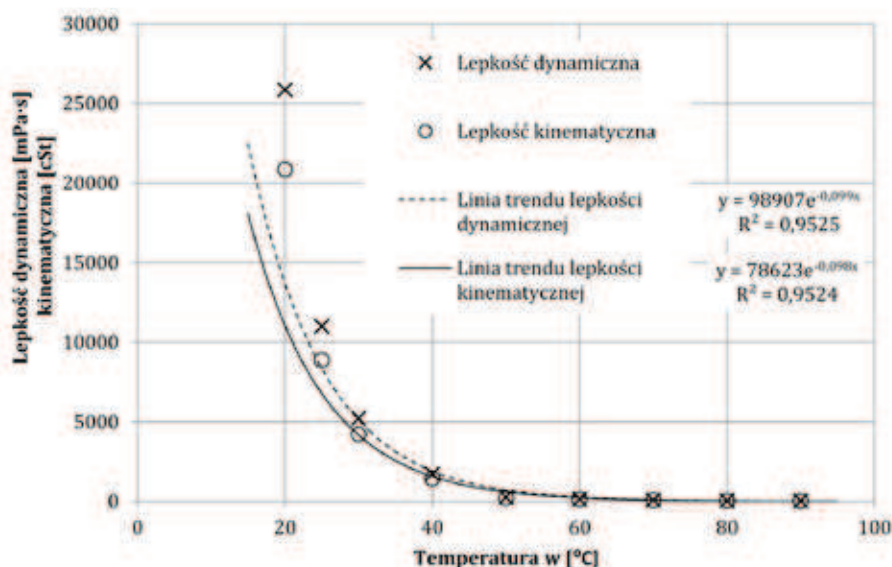
gdzie:

$\mu_t$  – lepkość dynamiczna,

$e_c$  – gęstość badanego produktu w temperaturze pomiaru.

Uzyskane zmiany lepkości względem temperatury zobrazowano wykresami dla poszczególnych próbek badawczych. Przykład takiego wykresu przedstawia rysunek 3.

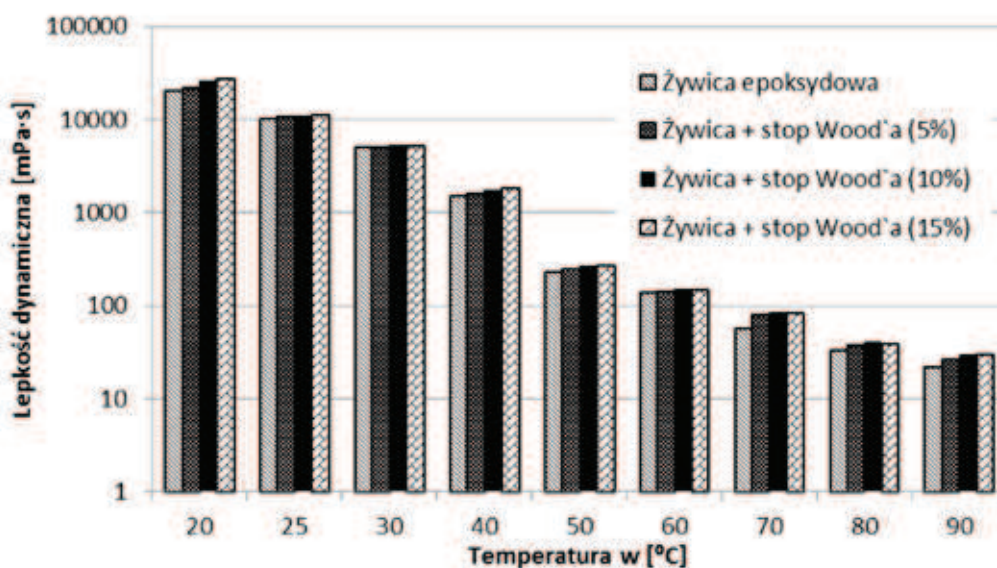
Zbiorcze wyniki, porównujące ze sobą próbki, przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Na rysunku 4 przedstawiono zmiany lepkości dynamicznej w zależności od temperatury. Ze względu



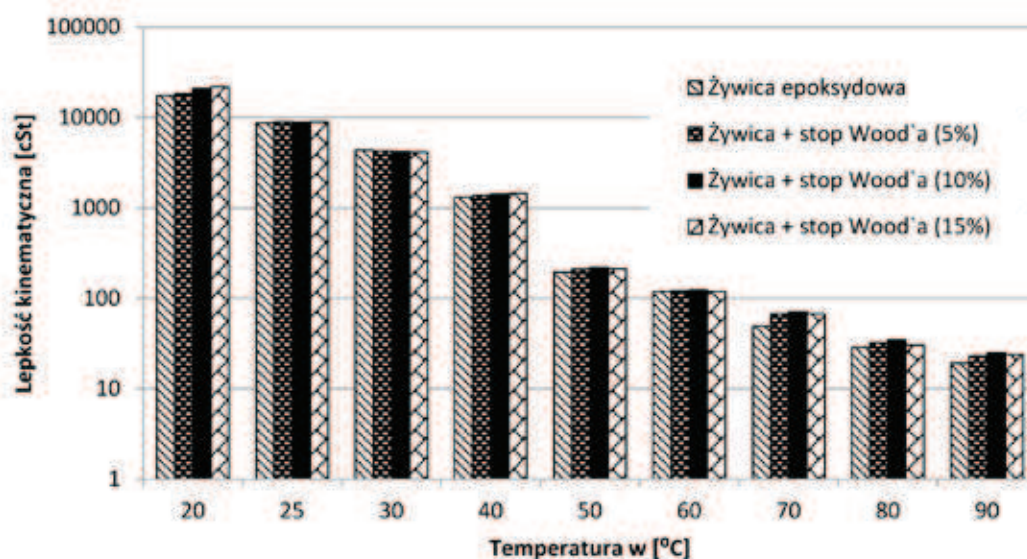
Rys. 3. Lepkość dynamiczna i kinematyczna żywicy epoksydowej ze stopem Wood'a (10%) wraz z linią trendu  
Fig. 3. The dynamic and kinematic viscosity of epoxy resin with a Wood'a alloy (10%) together with the trend line

Wszystkie uzyskane wartości lepkości dla różnych udziałów stopu Wood'a mają bardzo podobny trend i do statystycznego ich opisu wykorzystano funkcję wykładniczą.

na znaczące różnice zakresów lepkości pomiędzy poszczególnymi temperaturami badania, wyniki na wykresie przedstawiono przy użyciu skali logarytmicznej.



Rys. 4. Zmiana lepkości dynamicznej w zależności od temperatury, w skali logarytmicznej  
Fig. 4. The dynamic viscosity change depending on temperature, on a logarithmic scale



Rys. 5. Zmiana lepkości kinematycznej w zależności od temperatury, w skali logarytmicznej

Fig. 5. The kinematic viscosity change depending on temperature, on a logarithmic scale

Zgodnie z naturą tworzyw polimerowych zauważono spadek lepkości dynamicznej ze wzrostem temperatury. Największą zmianę lepkości zauważono w przedziale temperatur od 20 do 40 °C. W temperaturach od 50 do 90 °C wartość lepkości dynamicznej jest mała, a różnice nieznaczne. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości stopu Wood'a w żywicy epoksydowej zauważono wzrost lepkości dynamicznej. Najbardziej zauważalne zmiany zaobserwowano w temperaturach 20 i 25 °C, gdzie lepkość pod wpływem napełniacza widocznie wzrasta. Im wyższa temperatura badanych próbek, tym różnice w lepkościach badanych próbek są mniejsze, a przy pewnym zaokrągleniu można powiedzieć, że są niemal takie same.

Zmianę lepkości kinematycznej w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 5.

Lepkość kinematyczna wynika bezpośrednio z lepkości dynamicznej i gęstości badanego materiału (wzór 3) w temperaturze pomiaru. Stąd wartości lepkości kinematycznej badanych próbek są nieco niższe niż wartości lepkości dynamicznej.

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza w postaci stopu niskotopliwego obserwujemy wzrost lepkości dynamicznej i kinematycznej.
3. Stop wywiera największy wpływ na lepkość żywicy w zakresie temperatur 20–40 °C.
4. Stop Wood'a wywiera niewielki wpływ na zmiany lepkości w temperaturach wyższych niż 50 °C.
5. Lepkość badanego materiału kompozytowego wraz ze wzrostem temperatury coraz bardziej zbliża się do własności czystej żywicy epoksydowej.
6. Zmiany wpływu stopu Wood'a na lepkość mieszaniny należy upatrywać w zmianie jego stanu fizycznego, tzn. stałego w ciekły.
7. Nie zauważono by badany materiał kompozytowy ulegał sedymentacji lub degradacji pod wpływem wzrostu temperatury.

#### LITERATURA

1. K. Wilczyński, Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2001.
2. A. P. Płochocki, S. K. Dey, K. Wilczyński, Polymer Engineering and Science, 1986.
3. [http://www.brookfieldengineering.com/education/viscosity\\_whymeasure.asp](http://www.brookfieldengineering.com/education/viscosity_whymeasure.asp) (dostęp 16.11.2014r.).
4. ASTM B774-00: Standard Specification for Low Melting Point Alloys
5. PN-91/H-87203: Stopy niskotopliwe
6. F. Cardarelli, Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, Springer, 2008

7. M. Trojanowska-Tomczak, R. Steller, J. Ziąja, G. Szafrań, P. Szymczyk, Preparation and Properties of Polymer Composites Filled with Low Melting Metal Alloys, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 53/5 (2014) 481–487.
8. X. Zhang, Y. Pan, J. Cheng, X. Yi, The influence of low-melting-point alloy on the rheological properties of a polystyrene melt, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 4573–4581
9. J. Stabik, Ł. Wierzbicki, Influence of low melting point alloy on strength properties of epoxy resin, *Archives of Materials Science and Engineering* 60/1 (2013) 13–23.
10. J. Stabik, Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych, wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004;
11. W. Beluch, J. Jaworski, Wpływ kształtu ziaren napełniaczy na lepkość polietylenu i polistyrenu w stanie uplastycznionym, *Polimery* 39 (1994)
12. J. Stabik, Ł. Wierzbicki, Epoxy resins and low melting point alloy composites, *Archives of Materials Science and Engineering* 48/1 (2011) 5–11
13. Ł. Wierzbicki, A. Pusz, Thermal conductivity of the epoxy resin filled by low melting point alloy, *Archives of Materials Science and Engineering* 61/1 (2013) 22–29.
14. Ł. Wierzbicki, Wpływ stopu Lipowitza na oporność elektryczną żywicy epoksydowej, *Przetwórstwo Tworzyw* 4 (153)/19, 414–417
15. T. Broniewski, J. Kapko, W. Płaczek, J. Thomalla, *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000
16. PN-78/C-04019: Oznaczanie lepkości dynamicznej lepkościomierzem Höpplera

Publikację przyjęto do druku: 30-12-2016