

# Żywice epoksydowe modyfikowane wypełniaczami krzemianowymi

**Streszczenie.** Celem niniejszej pracy było sprawdzenie jaki wpływ na właściwości elektryczne kompozytu ma zastąpienie części wypełniacza gruboziarnistego (mikrosfery glinokrzemianowe średnicy 200  $\mu\text{m}$ ) mączką kwarcową o wielkości ziaren 2  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono, iż wypełniacz kwarcowy o małej wielkości ziaren równej 2  $\mu\text{m}$  w mniejszym stopniu obniża wytrzymałość elektryczną niż wypełniacz gruboziarnisty.

**Abstract.** The aim of presented research is to determine the influence of replacing coarse-grained filler (microspheres with diameter 200  $\mu\text{m}$ ) with quartz powder 2  $\mu\text{m}$  on electric properties of composite material. It was found that fine-grained quartz filler 2  $\mu\text{m}$  influences dielectric strength reduction less than coarse-grained filler. (**Epoxy resin modified by silica fillers**).

**Słowa kluczowe:** elektroizolacja, żywica epoksydowa, mączka kwarcowa, mikrosfery.

**Keywords:** electroinsulation, epoxy resin, quartz powder, microspheres.

doi:10.12915/pe.2014.03.50

## Wstęp

Celem prac prowadzonych przez autorów w ciągu ostatnich lat było dobranie optymalnego składu mieszaniny polimerowo-mineralnej utwardzanej w temperaturze pokojowej, mogącej znaleźć zastosowanie przy wykonywaniu odlewów elektroizolacyjnych oraz w naprawach uszkodzonych fragmentów izolacji.

O ile większość stosowanych żywic chemoutwardzalnych posiada wysoką wytrzymałość elektryczną, o tyle w przypadku wystąpienia łuku elektrycznego zniszczenie izolacji występuje bardzo szybko. Jedynym sposobem na usunięcie powyższego zjawiska wydaje się być wprowadzenie jak największej ilości wypełniacza mineralnego, co ostatecznie prowadzi do otrzymania tak zwanych polimerobetonów [1, 2] zawierających zaledwie 5% wagowych składnika polimerowego w postaci żywicy epoksydowej, poliestrowej lub akrylowej. Jednak takie mieszanki z uwagi na znikomą płynność wymagają formowania pod ciśnieniem i nie nadają się do prostego odlewania w formie lub stosowania jako kity naprawcze.

Autorzy prowadzili próby z zastosowaniem żywicy epoksydowej, poliuretanowej [3 - 7] oraz wypełniaczy mineralnych o różnym składzie chemicznym i różnej wielkości ziaren.

Generalnie wykazano negatywny wpływ wszystkich dodatków na wytrzymałość elektryczną. W pracy [8] zauważono pozytywny wpływ napełniacza drobnoziarnistego na odporność na działanie łuku elektrycznego w porównaniu z gruboziarnistym tlenkiem glinu. Wcześniejsze badania autorów nad wytworzeniem materiału elektroizolacyjnego w oparciu o żywice utwardzane w temperaturze pokojowej wykazały, iż wprowadzanie wypełniaczy gruboziarnistych takich jak mikrogranulki szklane lub krystaliczny tlenek glinu, powoduje jedynie poprawę początkowej odporności na łuk elektryczny. Wytrzymałość elektryczna we wszystkich badanych przypadkach ulegała obniżeniu.

W niniejszej pracy porównano działanie dwóch napełniaczy różniących się zdecydowanie kształtem i wielkością ziarna.

## Eksperyment

Składniki użyte do przygotowania badanego materiału

Żywica epoksydowa Epidian® 61

Właściwości żywicy Epidian® 61 [9]

Masa cząsteczkowa -  $\leq 700$

- lepkość w 25°C – 4000÷6000 mPa·s,

- gęstość w 20°C – 1,13-1,16 g/cm<sup>3</sup>,
- liczba epoksydowa – min. 0,390 mol/100g,
- postać – ciecz.

### Utwardzacz Z1

Utwardzacz Z1 stosuje się do utwardzania żywic epoksydowych. Charakteryzuje się następującymi właściwościami

- postać – ciecz jasnożółta,
- zapach – charakterystyczny dla trietylenotetraminy,
- wartość pH – 12,
- gęstość w 20°C – 0,981 g/cm<sup>3</sup>,
- rozpuszczalny w wodzie, alkoholu etylowym, benzynie.

### Dwutlenek krzemu SiO<sub>2</sub>

Dwutlenek krzemu w postaci drobno zmielonej (2  $\mu\text{m}$ ) mączki kwarcowej. Stosuje się do wytwarzania materiałów ogniotrwałych, budowlanych i szkła.

### Mikrosfery glinokrzemianowe

Glinokrzemiany są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie jako minerał skałotwórczy. Z powodu małej gęstości często stosowane są w celu otrzymania wyrobów o niskiej masie właściwej. W składzie użytego glinokrzemianu jest 60% tlenku krzemu oraz 30% tlenku glinu.

Zainteresowanie tym wypełniaczem ostatnio wzrasta po wprowadzeniu apretury zwiększającej adhezję żywicy do powierzchni mikrosfer [10].

Zastosowany w eksperymencie glinokrzemian stanowi popiół powstający w procesie spalania pyłu węglowego, stąd jego cząsteczki mają postać mikrosfer o średnicy 200  $\mu\text{m}$  wypełnionych gazami kominowymi - głównie azotem i dwutlenkiem węgla.

Tabela 1 przedstawia składniki użyte do wytworzenia materiału badawczego, a także ich części wagowe oraz ilości procentowe.

Ilości dwutlenku krzemu oraz glinokrzemianu zostały dobrane tak, aby procentowy udział sumy napełniaczy był jak największy, a jednocześnie konsystencja mieszaniny przed utwardzeniem była na tyle płynna, aby można było ją rozlać do form.

W eksperymencie wykorzystano dwuczęściowe metalowe formy, w których można było otrzymać po cztery próbki materiału badawczego. Aby zapobiec przywieraniu utwardzonych próbek powierzchnię form pokrywano cienką warstwą wosku.

Tabela. 1. Skład materiału badawczego

Oznaczenie materiału badawczego	Epidian® 61 (części wagowe/iłośc procentowe)		Utwardzacz Z1 (części wagowe/iłośc procentowe)		Dwutlenek krzemu (części wagowe/iłośc procentowe)		Glinokrzemian (części wagowe/iłośc procentowe)	
A	100	90,91%	10	9,09%	---	---	---	---
B	100	67,36%	10	6,74%	11,5	7,77%	26,9	18,13%
C	100	67,36%	10	6,74%	19,2	12,95%	19,2	12,95%
D	100	67,36%	10	6,74%	26,9	18,13%	11,5	7,77%

Do wytworzenia próbek bez napelniacza wykorzystano żywicę epoksydową Epidian® 61, której odpowiednią ilość nalano do plastikowego pojemnika na wadze szalkowej. Następnie dodawano odpowiednią (tabela 1) ilość utwardzacza Z1 i napelniacza. Wszystkie składniki mieszano przez ok. 2 minuty, a potem odpowietrzano w komorze próżniowej pod ciśnieniem -13,3 kPa. Po napełnieniu form próbki utwardzono przez 50 minut w temperaturze 60°C. Następnie płytki były dotwardzane w temperaturze pokojowej przez trzy doby.

Przygotowany materiał badawczy został pogrupowany według składu oraz kolejno ponumerowany. Część próbek została wyodrębniona do badań wstępnych, a pozostałe włożono do komory starzeniowej gdzie panowała temperatura 40°C oraz wilgotność 90%.

Badania przeprowadzono dziewięć razy w ciągu 77 dni. Podczas każdej serii pomiarów wykorzystano 3 próbki każdego rodzaju do badań niszczących oraz trzy próbki do badań nieniszczących. Przeprowadzanymi badaniami niszczącymi były odporność na łuk elektryczny małej mocy, odporność na prądy pełne oraz wytrzymałość elektryczna, natomiast badaniami nieniszczącymi rezystywność skrośna, przenikalność elektryczna oraz pomiar masy. Badania nieniszczące w każdej serii były przeprowadzane na tych samych próbkach.

## Dyskusja

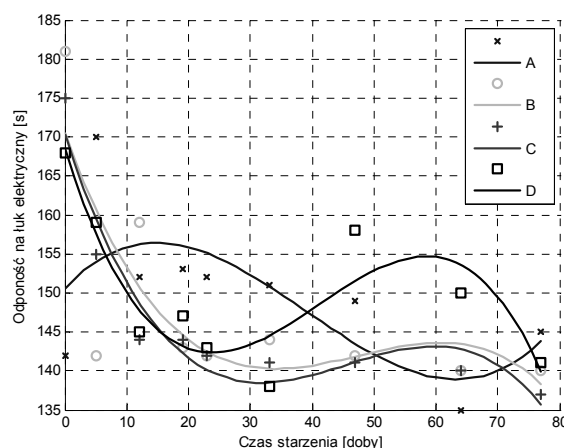
Wyniki badań przedstawiono na rysunkach (1-5) zawierających linie trendu aproksymowane wielomianami trzeciego rzędu.

Zmierzone zgodnie z normą [11] odporności na prądy pełne nie zmieniały się przez cały okres przeprowadzonego starzenia i dla wszystkich rodzajów materiałów były równe 500 V.

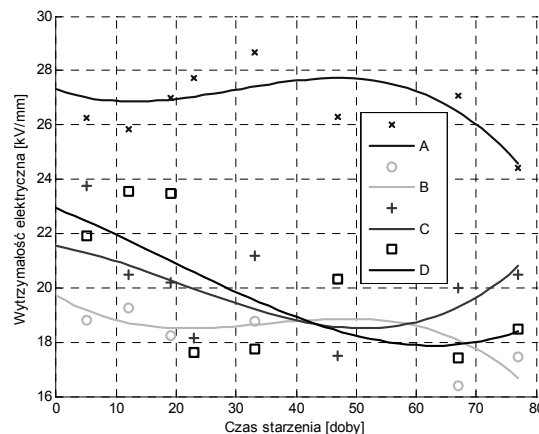
Materiał bez napelniaczy podczas badań wstępnych wykazywał najmniejszą początkową odporność na łuk elektryczny równą 142 s., jednak po 77 dniach starzenia wszystkich badanych materiałów mierzone wartości wyrównały się na poziomie 140 -145 s bez względu na ilość i rodzaj napelniacza. Przebieg linii trendu przedstawiony na rysunku 1 sugeruje korzystny wpływ mączki kwarcowej pod warunkiem nienarażania materiału na długotrwałe działanie wilgoci. Odporność na działanie łuku materiału wykonanego z czystej żywicy jest niższa niż wyrobów z napelniaczami, jednak mniej zmienia się z upływem czasu. Badanie wykonano na podstawie normy [12].

Materiał bez napelniacza wykazywał przez cały okres trwania badania największą wytrzymałość elektryczną. Jej wartość od rozpoczęcia badań do 64 doby wynosiła około 27 kV/mm (rys. 2), dopiero podczas ostatniego pomiaru spadła do 24 kV/mm. Materiał z największą ilością glinokrzemianu odznaczał się najsłabszą wytrzymałością elektryczną. Od badań wstępnych do 47 doby jej wartość wynosiła ok. 19 kV/mm, a ostatnie dwa pomiary wykazały spadek tej wartości do 17 kV/mm. Materiały z równomierną zawartością napelniaczy oraz z największą zawartością mączki kwarcowej miały podobną wartość wytrzymałości

elektrycznej, która była nieznacznie lepsza niż materiału z największą zawartością glinokrzemianu. Pomiar wykonano na podstawie normy [13].

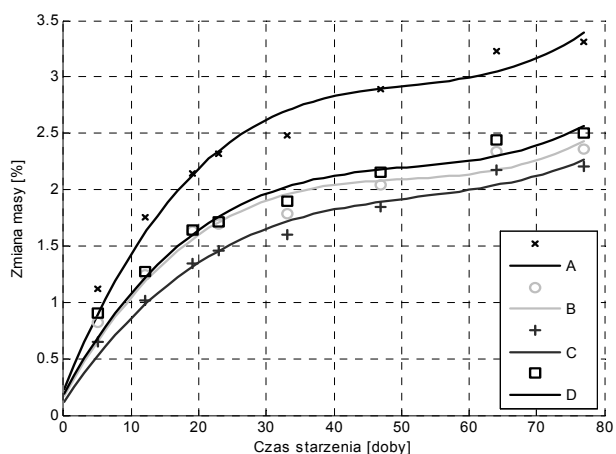


Rys.1. Trend zmian odporności na łuk elektryczny małej mocy wszystkich czterech rodzajów materiałów. Oznaczenia materiałów wg tab. 1



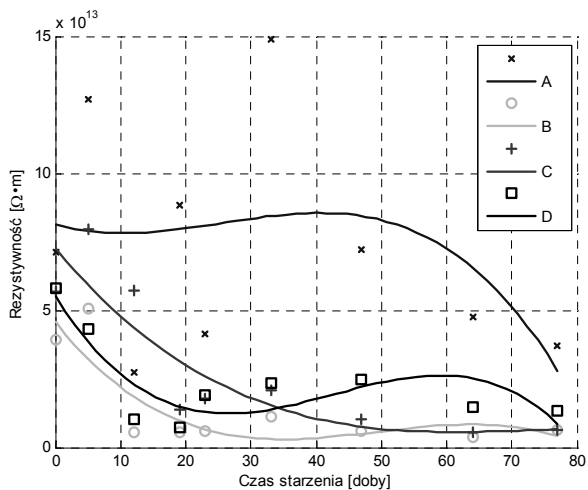
Rys.2. Trend zmian wytrzymałości elektrycznej wszystkich czterech rodzajów materiałów. Oznaczenia materiałów wg tab. 1

Starzenie przeprowadzone w komorze niemal całkowicie nasyconej parą wodną zwiększyło masę wszystkich rodzajów materiałów (rys. 3), przy czym przyrost masy był największy w początkowych dniach starzenia. Materiał bez napelniacza przyjął najwięcej wilgoci. Po 77 dobach masa tego materiału zwiększyła się o 3,3%. Materiały z napelniaczami wykazały mniejszy przyrost masy wynoszący około 2,5 %.



Rys.3. Trend zmian masy wszystkich czterech rodzajów materiałów. Oznaczenia materiałów wg tab. 1

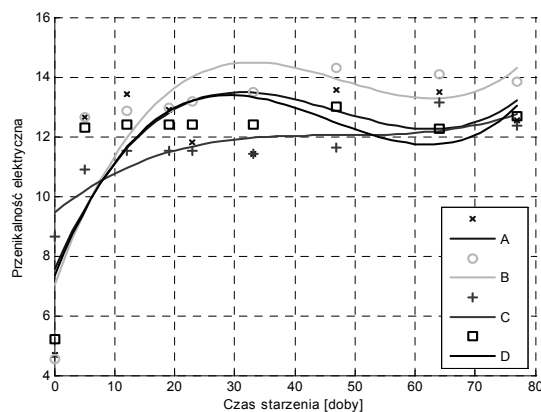
Pomiary rezystywności skrośnej przeprowadzone wg normy [14] wykazały nieco wyższą jej wartość w materiale wolnym od napełniaczy, mimo wyższej w jego przypadku chłonności wilgoci, i wynoszącej początkowo  $7 \cdot 10^{13} \Omega \cdot m$ . Pozostałe materiały posiadały zbliżone do siebie wartości rezystywności, które podczas badań wstępnych wynosiły około  $5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot m$ , a po 19 dobie ustabilizowały się na poziomie wartości  $2 \cdot 10^{13} \Omega \cdot m$  (rys. 4).



Rys.4. Trend zmian rezystywności skrośnej wszystkich czterech rodzajów materiałów. Oznaczenia materiałów wg tab. 1

Materiały bez napełniacza oraz z największą ilością dwutlenku krzemu charakteryzowały się podobną początkową przenikalnością elektryczną. Podczas badań wstępnych współczynnik przenikalności wynosił około 5, a już po 5 dobach wynosił 12 i pozostał na tym poziomie aż do końca przeprowadzonego starzenia. Materiał z największą ilością glinokrzemianu podczas badań wstępnych miał najmniejszy współczynnik przenikalności równy 4,5, jednak proces starzenia zwiększył wartość przenikalności najbardziej w porównaniu z innymi materiałami. Podczas ostatnich trzech pomiarów wartość ta wynosiła około 14.

Jedynym czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost przenikalności badanych materiałów jest woda pochłonięta podczas starzenia. Procesy chemiczne zachodzące w tym czasie (dosieciowanie polimeru) nie mają istotnego wpływu na przenikalność elektryczną. Mikrosfery składają się z cienkościennych, częściowo popękanych baniek szklanych wypełnionych gazem mogących pochłaniać wodę o ile przeniknie ona przez warstwę powierzchniową.

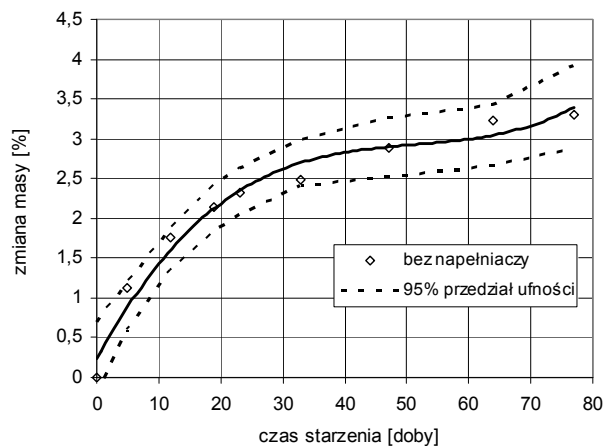


Rys.5. Trend zmian przenikalności elektrycznej wszystkich czterech rodzajów materiałów. Oznaczenia materiałów wg tab. 1

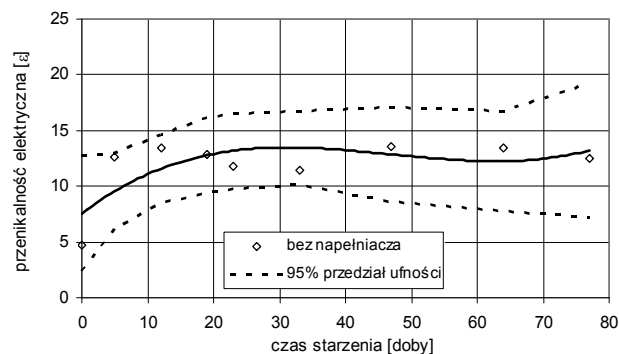
### Przedziały ufności

Aby ocenić prawidłowość zastosowanej aproksymacji wyników pomiarów wykonano obliczenia szerokości przedziałów ufności. Rysunki 6 do 10 przedstawiają wyniki obliczeń dla wszystkich badanych zmian właściwości wywołanych starzeniem materiału nie zawierającego napełniaczy.

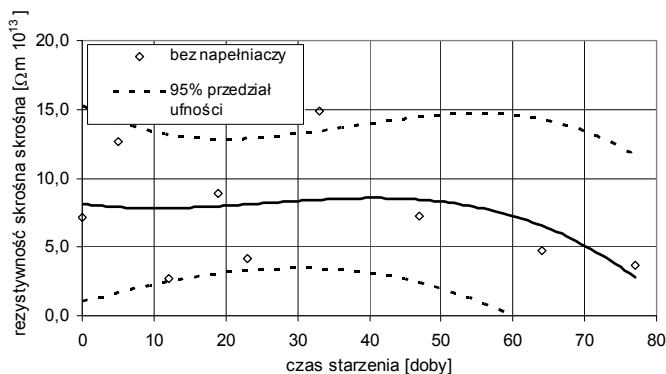
Pomiar zmiany masy można wykonać stosunkowo dokładnie, stąd w tym przypadku przedział ufności jest wystarczająco wąski by dokonać wiarygodnych porównań. Ponadto mechanizm starzenia jest tutaj prosty i polega na absorpcji wody wywołującej przyrost masy. Rozrzut rezultatów pomiarów mimo powyższych, korzystnych okoliczności jest jednak dostrzegalny, i wiąże się z obecnością nietrwale związanej i trudnej do ilościowego określenia warstewki wilgoci na powierzchni próbek.



Rys. 6. Pomiar zmiany masy – przedział ufności

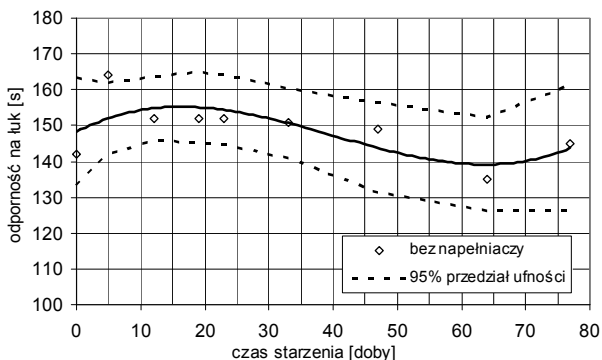


Rys. 7. Pomiar przenikalności elektrycznej – przedział ufności



Rys. 8. Pomiar rezystywności skrośnej – przedział ufności

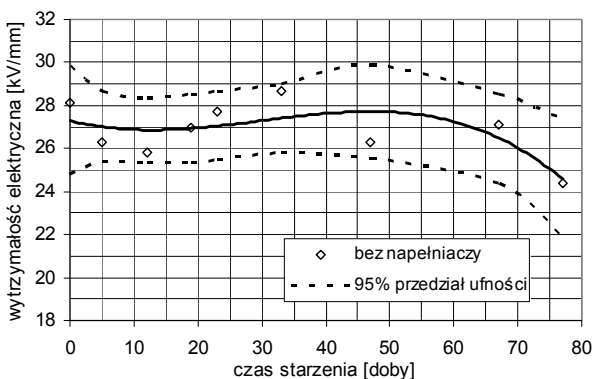
W przypadku pomiaru zmian starzeniowych dotyczących rezystywności skrośnej (rys.8) oraz przenikalności elektrycznej (rys. 7) należy dążyć do zmniejszenia zbyt dużej szerokości przedziału ufności przez zwiększenie ilości punktów pomiarowych, jednak nie jest możliwe wykonywanie pomiarów w sposób ciągły z uwagi na konieczność zachowania swobodnego kontaktu próbek z wilgotnym powietrzem. Typowego pomiaru automatycznego z użyciem trwale podłączonych elektrod nie można zatem przeprowadzić.



Rys. 9. Pomiar odporności na łuk elektryczny – przedział ufności

Czynniki obniżające wiarygodność aproksymacji wyników pomiarowych potęgują się szczególnie przy pomiarze odporności na łuk elektryczny, opartym na stosunkowo subiektywnej ocenie momentu zniszczenia materiału (rys. 9).

Z powyższych względów wnioski z przedstawionych badań muszą być skoncentrowane głównie na wynikach uzyskanych w początkowym i końcowym okresie starzenia, gdzie zróżnicowanie właściwości badanych materiałów jest wystarczająco duże.



Rys. 10. Pomiar wytrzymałości elektrycznej – przedział ufności

## Wnioski

- Badane napełniacze nie mają wpływu na odporność materiału na prądy pełzne.
- Zarówno mączka kwarcowa 2 μm jak i mikrosfery glinokrzemianowe o ziarnie 200 μm poprawiają początkową odporność na działanie łuku elektrycznego, jednak ten wpływ maleje w miarę starzenia w warunkach wysokiej wilgotności. Korzystny wpływ utrzymuje się dłużej w przypadku stosowania mączki kwarcowej.
- Badane napełniacze obniżają wytrzymałość elektryczną kompozytów wykonanych na bazie żywicy epoksydowej. Szczególnie niekorzystny wpływ występuje po zastosowaniu gruboziarnistego napełniacza glinokrzemianowego.
- Obecność napełniaczy zmniejsza chłonność wilgoci, czyli za zmniejszoną wytrzymałość elektryczną i niższą rezystywność materiałów z napełniaczami nie odpowiada zaabsorbowana woda lecz wzrost niejednorodności połączony z ryzykiem wystąpienia mikropęcherzyków powietrza.

## LITERATURA

- [1] Fleszyński J., Elektroenergetyczne izolatory kompozytowe, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2001), nr 2, 29-33
- [2] Świerzyńska Z., Paściak G., Mazurek B., Olejnik J., Modification of the composition and technology of the processing of ceramic-polymer insulators, *Materials Science-Poland*, 27 (2009), No. 4/2,
- [3] Bursa J., Pomianowski J., Kompozycje poliuretanowe w elektroizolacji, *Przegląd Elektrotechniczny*, 88, (2012), Nr 11b, 209-211
- [4] Bursa J., Pomianowski J., Niskotemperaturowe elektroizolacyjne kompozyty epoksydowe, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), Nr 11b, 186-188
- [5] Bursa J., Pomianowski J., Modyfikowane żywice chemoutwardzalne w elektrotechnice, *Przegląd Elektrotechniczny*, (2013), Nr 4, 305-307
- [6] Bursa J., Pomianowski J., Wpływ wybranych plastyfikatorów na właściwości elektryczne i mechaniczne mrozoodpornej izolacji epoksydowej, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), nr 7, 160-162
- [7] Bursa J., Pomianowski J., Nowy dielektryk polimerowy do zastosowań w elektroizolacji, *Przegląd Elektrotechniczny*, 82 (2006), nr 1k, 63-65
- [8] Pomianowski J., Kompozycja elektroizolacyjna o podwyższonej odporności na łuk elektryczny, VII Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna i-MITEL 2012
- [9] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT Warszawa, (2002)
- [10] Chen J., Meng D., Krivda A., Epoxy composites with glass bubbles for electrical application, 2013 Electrical Insulation Conference, Ottawa, Ontario, Canada, 2 to 5 June 2013, 20-24
- [11] PN – EN 60112 : 2003 (U) – Metoda wyznaczania wskaźników porównawczych i odporności na prądy pełzające materiałów elektroizolacyjnych
- [12] PN – EN 61621 : 2002 (U) – Materiały elektroizolacyjne stałe suche – Odporność na wyładowania łukowe wysokonapięciowe, niskoprądowe
- [13] PN-EN 60243-1:2002(U) – Metody badań wytrzymałości elektrycznej materiałów elektroizolacyjnych stałych – Część 1, Badanie przy częstotliwości sieciowej
- [14] PN-88/E-04405 – Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiar rezystancji

## Autorzy:

dr inż. Jan Bursa, dr inż. Jerzy Pomianowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki, ul. Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin, Polska, E-mail: [bursa@zut.edu.pl](mailto:bursa@zut.edu.pl), [jpomianowski@zut.edu.pl](mailto:jpomianowski@zut.edu.pl)