

Badania fizyko-mechaniczne przewodzących kompozytów silikonowych przeznaczonych na spody obuwia

Study of physico-mechanical properties of conductive silicone composites intended for footwear soles

Piotr K. Olszewski^{*}, Ireneusz Tarnawski, Michalina Falkiewicz – Dulik

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi, Oddział w Krakowie

Abstrakt

W pracy przedstawiono wyniki badań nad przewodzącymi kompozytami otrzymanymi na bazie addycyjnego silikonu HT33 oraz dwóch rodzajów przewodzących włókien: poliakrylonitrylowych modyfikowanych solami miedzi (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa) oraz węglowych (T700 GC, Toray). Przedstawiono zależności twardości i wytrzymałości na rozciąganie od rodzaju i zawartości składników przewodzących oraz warunków otrzymywania materiałów. Dane z pomiarów fizyko-mechanicznych porównano z wynikami badań przewodnictwa elektrycznego. Optymalne właściwości mechaniczne i elektryczne pozwalające na zastosowanie opracowanego materiału w obuwnictwie uzyskano dla silikonu zawierającego 2% włókien węglowych. W artykule wskazano możliwe zastosowania otrzymanych materiałów do produkcji obuwia.

Abstract

The results of investigations on the synthesis of conductive composites based on HT33 silicone additive and two types of conductive fibers: polyacrylonitrile fibers modified with copper salts (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa) and graphite fibers (T700 GC, Toray). Hardness and tensile strengths were determined on the type and content of conductive components and materials manufacturing conditions. Physico - mechanical data were compared with results of resistivity measurements. The optimum mechanical and electrical properties of the developed material for use in footwear industry were obtained for silicone containing 2% of graphite fibers. The article mentions the possible applications of obtained materials for the manufacture of footwear.

Słowa kluczowe: silikony elektroprzewodzące, włókna elektroprzewodzące, obuwiu bezpieczne i zawodowe;

Keywords: electroconductive silicones, electroconductive fibers, safety and occupational footwear;

1. Wstęp

Niektóre rodzaje obuwia wymagają zastosowania materiałów elektroprzewodzących lub antyelektrostatycznych w celu odprowadzania do podłoża ładunków elektrycznych stanowiących potencjalne zagrożenie w miejscu pracy. Silikony przewodzące mogą być

^{*} autor korespondencyjny: Piotr Olszewski: polszewski@ips.krakow.pl

wykorzystane do wytwarzania spodów obuwia lub wkładek obuwniczych, o ile spełniają wymagania zawarte w odpowiednich normach stawianych materiałom przewodzącym stosowanym w obuwiu bezpiecznym lub zawodowym.

Silikony zwane również polisiloksanami są dielektrykami, ich przewodnictwo elektryczne jest znikome (przewodnictwo rzędu 10^{-5} S/cm). W celu nadania przewodnictwa elektrycznego silikonom stosowane są dodatki (napelniacze) takie jak: sadza (*carbon black*), rozdrobniony grafit, nanocząstki lub nanopłatki srebra, cząstki miedzi, niklu, glinu i tlenku cynku. Obiecującymi dodatkami przewodzącymi, które potencjalnie mogą być stosowane w silikonach, są włókna węglowe oraz włókna polimerowe pokryte warstwą przewodzącą – w szczególności – miedziowane.

Kompozyty elektroprzewodzące można wytwarzać na drodze:

- wprowadzania napelniaczy do polimeru termoplastycznego w stanie stopionym;
- dodawania napelniaczy przewodzących do ciekłej żywicy termoutwardzalnej;
- mieszania sproszkowanego polimeru z napelniaczem i formowania wyrobu metodą spiekania;
- mieszania napelniacza z roztworem polimeru i odparowania rozpuszczalnika (sposób wykorzystywany do uzyskania polimerowych powłok przewodzących);
- dodawania napelniacza do polimeru w postaci lateksu i następną jego koagulację;
- wprowadzania do stopu lub roztworu polimeru związków metali poddanych następnie rozkładowi termicznemu lub elektrolitycznemu.

Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące ze względu na swoje zalety (mały ciężar właściwy, zdolność do formowania oraz łatwość przetwórstwa) znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach. Stanowią m.in. warstwę ekranującą w kablach oraz urządzeniach wrażliwych na działanie pola elektromagnetycznego, węzłach i rurach przesyłowych dla mediów podatnych na eksplozje w wyniku gromadzenia ładunków elektrostatycznych, w medycynie, elektronice i motoryzacji [1-2].

W Instytucie Przemysłu Skórzanego, Oddział w Krakowie od wielu lat prowadzone są prace nad opracowaniem nowych materiałów do zastosowań na spody i elementy wkładkowe do obuwia [3]. W ostatnich latach IPS O/Kraków we współpracy z PCPW EKO-Karpaty w Tarnowcu opracował i wdrożył technologię wytwarzania materiałów włókninowych na wyściółki i podpodeszwy o właściwościach antyelektrostatycznych do obuwia zawodowego

[4]. Nośnikiem elektroprzewodzącym były włókna akrylonitrylowe pokryte solami miedzi. Ostatnio, włókna te, jak również włókna węglowe, zostały wykorzystane, jako elektroprzewodzący dodatek do bazy silikonowej. Wytworzone kompozyty wykazywały znaczne przewodnictwo już przy zawartości 1-5% włókien przewodzących. Wyniki tych badań zostały zebrane w pracy [5]. Należy zaznaczyć, że obecnie nadal brak na rynku podpodszew o charakterystyce elektroprzewodzącej, stosowanych do półbutów męskich klasycznych i obuwia damskiego (półbuty, baleriny, czółenka na niskim obcasie).

Celem podjętych badań było określenie parametrów fizyko-mechanicznych wytworzonych wcześniej kompozytów oraz przeanalizowanie możliwości użycia ich jako materiały na elementy spodowe obuwia bezpiecznego lub zawodowego.

2. Część doświadczalna – Otrzymywanie i badania silikonów elektroprzewodzących

2.1. Materiały i preparatyka

Materiałem badawczym były kompozyty silikonowe opisane we wcześniejszej pracy [5]. Bazą matrycy polimerowej był dwuskładnikowy, addycyjny silikon odlewniczy HT33 (Zhermack [6]) utwardzający się w temperaturze pokojowej (czas życia 20–21 min), natomiast jako napełniacz zostały użyte dwa rodzaje włókien elektroprzewodzących:

- a) włókna węglowe T700 GC (producent Toray [7]) oznaczane dalej jako T700;
- b) włókna poliakrylonitrylowe modyfikowane solami miedzi (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa [8]) oznaczane dalej jako NS.

Napełniacze były wprowadzane do matrycy polimerowej w ilości 1, 2 lub 5% w postaci włókien pociętych na odcinki 1, 2 i 5 mm. Szczegóły preparatyki i analizy wprowadzonych domieszek zostały przedstawione w pracy [5]. Wybrane parametry fizykochemiczne zastosowanego silikonu i włókien podano w tab. 1. Otrzymane kompozyty zostały oznaczone wg schematu XYZ, gdzie X = CF lub PM oznacza kompozyt zawierający, odpowiednio, włókna węglowe lub polimerowe miedziowane, Y – jest zawartością procentową (w/w) włókna w kompozycie, a Z – jest średnią długością włókien podaną w milimetrach. Silikon bazowy jest oznakowany jako HT33.

Tab. 1. Niektóre parametry fizykochemiczne włókien przewodzących [6-8].

HT33 (addycyjny silikon odlewniczy HT33)	
wytrzymałość na rozerwanie	4,7 MPa
twardość	33 °Sh A
gęstość	1,1 g/cm ³
wydłużenie przy zerwaniu	430%
T700 (włókno węglowe T700 GC)	
wytrzymałość na rozciąganie	4900 MPa
moduł sprężystości	230 GPa
wydłużenie	2%
średnica	7 μm
masa na jednostkę długości	1650 g/1000 m
gęstość	1,78 g/m ³
rezystywność	1,6·10 ⁻³ Ω·cm
NS (włókno poliakrylonitrylowe Nitril-Static)	
masa liniowa	0,33 g/ 1000 m
długość włókna	ok. 60 mm
rezystywność	1-5 Ω·cm

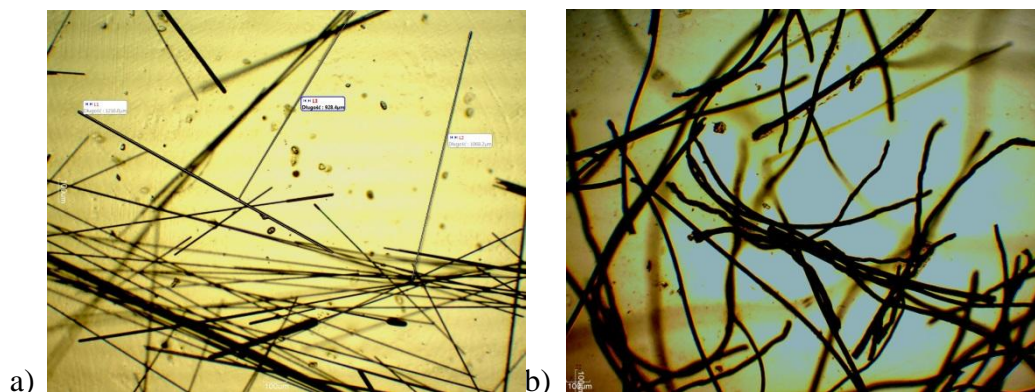
2.2. Pomiary fizyko-mechaniczne

Twardość próbek została oznaczona przy użyciu twardościomierza (Zorn – Stendal, Niemcy), a średnie wartości w skali Shore'a A określano na podstawie 10 pomiarów. Wytrzymałość na rozerwanie otrzymanych kompozytów była badana przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4301 z zamontowaną głowicą 5 kN. Badania wykonano zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-ISO 37:2007, wykorzystując wioselka typu „1”. Odległość między szczękami maszyny wytrzymałościowej wynosiła 50,00 mm, a szybkość ruchu szczęk 500,00 mm/min. Dodatkowo zostały wykonane pomiary wytrzymałości na rozerwanie włókien przewodzących stosując wiązkę włókien o znanym sumarycznym przekroju.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Morfologia i rozkład długości włókien przewodzących

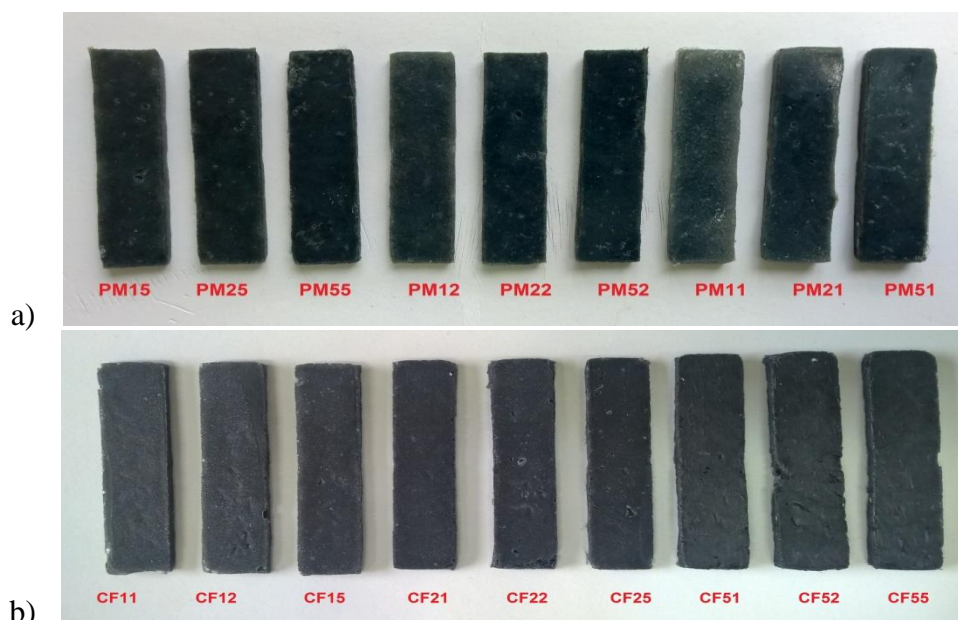
Jak wynika z poprzednich badań, włókna węglowe są około 5-krotnie cieńsze od polimerowych miedziowanych (średnica 0,0069 i 0,032 mm, odpowiednio dla T700 i NS). Ponadto, w przeciwieństwie do poskręcanych włókien NS są proste i bardziej sprężyste (rys. 1).



Rys. 1. Włókna przewodzące obserwowane pod mikroskopem optycznym: a) 1-mm T700 (40x), b) 2-mm NS (40x).

3.2. Charakterystyka materiałów kompozytowych

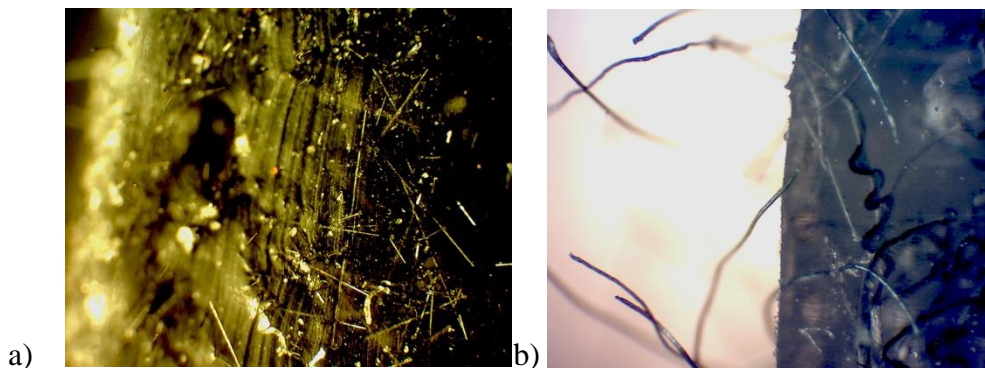
Otrzymane kompozyty charakteryzowały się elastycznością podobną do wyjściowego silikonu, miały intensywne zabarwienie czarne lub zielone, pochodzące od rozproszonych w nich włókien węglowych i polimerowych pokrytych solami miedzi. Powierzchnia próbek wyjętych z form była gładka, bez widocznych na powierzchni włókien przewodzących. Przykładowe próbki zilustrowano na rys. 2.



Rys. 2. Próbki silikonów przewodzących: (a) z włókna polimerowymi PM, (b) z włóknami węglowymi CF, [Źródło: [5]].

Strukturę wewnętrzną kompozytów zbadano przy użyciu mikroskopu optycznego na

odsłoniętych powierzchniach (uzyskanych dla próbek przekrojonych i rozerwanych). Na przedstawionych zdjęciach widoczne są włókna węglowe (rys. 3a) i polimerowe (rys. 3b). Obserwacje ujawniają tendencję włókien węglowych do układania się w równoległy sposób.



Rys. 3. Odsłonięta powierzchnia próbki CF22 (a) oraz próbki PM11 (b) obserwowane przy 400-krotnym powiększeniu.

3.3. Właściwości fizyko-mechaniczne kompozytów

Wyniki badań twardości oraz wytrzymałości na rozerwanie kompozytów silikonowych zawarto w tabeli 2 i zilustrowano na rys. 4 i 5. Pomiary twardości pokazują, że jest możliwe podwojenie twardości silikonu przy użyciu stosunkowo małej ilości napelnacza. Kompozyt zawierający 5% włókien NS lub T700 ma twardość około 66 °Sh A, podczas gdy dla wyjściowego silikonu twardość wyniosła 35 °Sh A. Wgląd w dane zawarte w tabeli 2 pozwala stwierdzić, że:

1. im większa zawartość włókien, tym twardość kompozytu jest większa,
2. im większa długość włókien, tym twardość kompozytu jest większa,

przy czym twardości kompozytów PM są nieznacznie mniejsze od twardości kompozytów CF dla mniejszych zawartości włókien i nieznacznie większe w przypadku większych zawartości włókien.

Badania wytrzymałościowe otrzymanych kompozytów pozwoliły na określenie wpływu dodatku włókien na parametry wytrzymałościowe i ocenę jakości uzyskanych materiałów. Ogólnie, należy stwierdzić, że włókniste napelnicze – zarówno węglowe jak i polimerowe – podniosły wytrzymałość silikonu na rozerwanie. Najwyższą wartość wytrzymałości na rozerwanie uzyskano dla próbki CF25. W zakresie badanych stężeń i długości włókien, wyniki uzyskane dla otrzymanych kompozytów pozwalają stwierdzić, że:

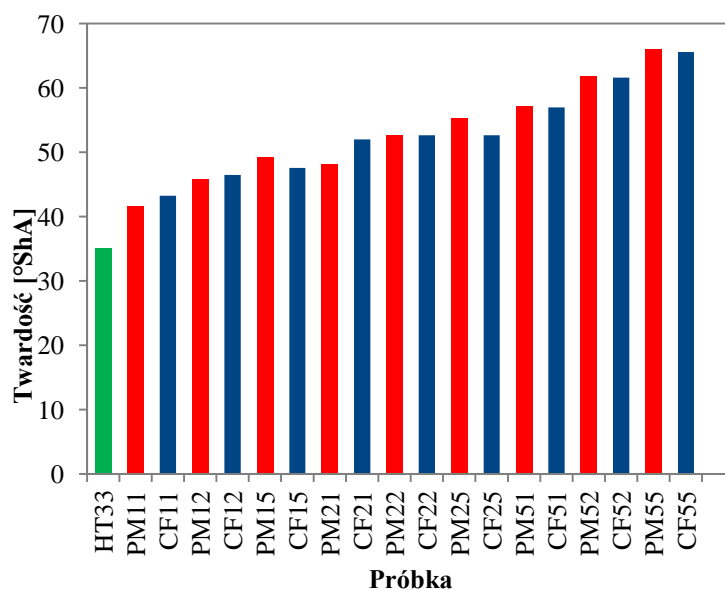
1. wytrzymałość kompozytu na rozerwanie rośnie wraz z zawartością włókien,

2. wytrzymałość kompozytu na rozerwanie rośnie wraz z długością włókien.

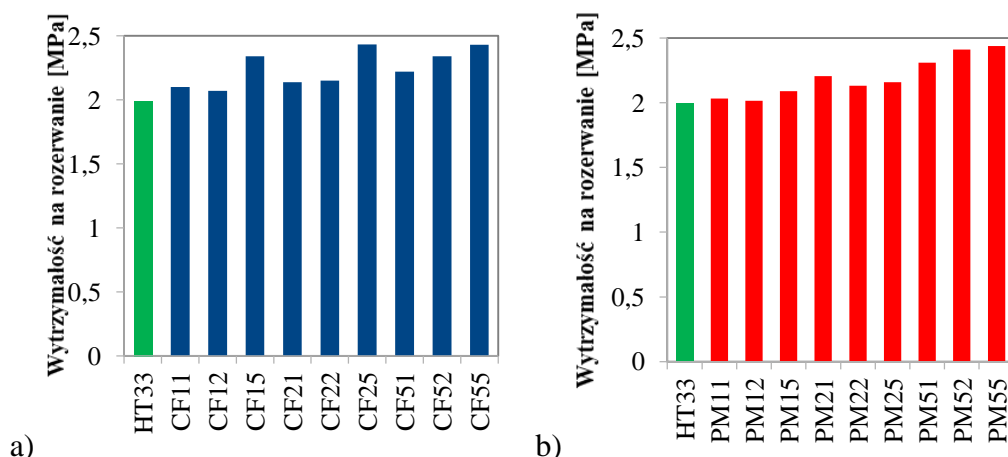
Na wartość wytrzymałości na rozerwanie ma wpływ szereg czynników, szeroko opisywanych w literaturze przedmiotu. Tu należy zwrócić uwagę na wpływ mieszania składników (homogeniczność próbki) oraz jej odpowietrzanie. Ze względu na użycie dwuskładnikowego silikonu o ograniczonym czasie życia (20–21 min) możliwości idealnego rozprowadzenia napelnacza, a następnie usunięcia gazów są ograniczone. Są to istotne czynniki, zwłaszcza w przypadku wprowadzania do matrycy polimerowej włóknistego materiału. Należy się spodziewać, że poprawa warunków otrzymywania: zastosowanie komory próżniowej i ewentualnie opóźniacza wpłynie korzystnie na parametry wytrzymałościowe kompozytów.

Tab. 2. Twardość i wytrzymałość na rozerwanie kompozytów silikonowych (w nawiasach podano odchylenie standardowe).

Próbka	Twardość [°Sh A]	Wytrzymałość na rozerwanie [MPa]	Próbka	Twardość [°Sh A]	Wytrzymałość na rozerwanie [MPa]
HT33	35,1(2)	1,99	–	–	–
CF11	43,3(2)	2,10	PM11	41,7(1)	2,03
CF12	46,5(2)	2,07	PM12	45,8(1)	2,02
CF15	47,6(1)	2,34	PM15	49,2(2)	2,09
CF21	52,0(2)	2,14	PM21	48,1(2)	2,21
CF22	52,7(2)	2,15	PM22	52,7(2)	2,13
CF25	52,7(3)	2,43	PM25	55,3(2)	2,16
CF51	57,0(2)	2,22	PM51	57,1(3)	2,31
CF52	61,6(3)	2,34	PM52	61,8(2)	2,41
CF55	65,6(2)	2,43	PM55	66,0(3)	2,44



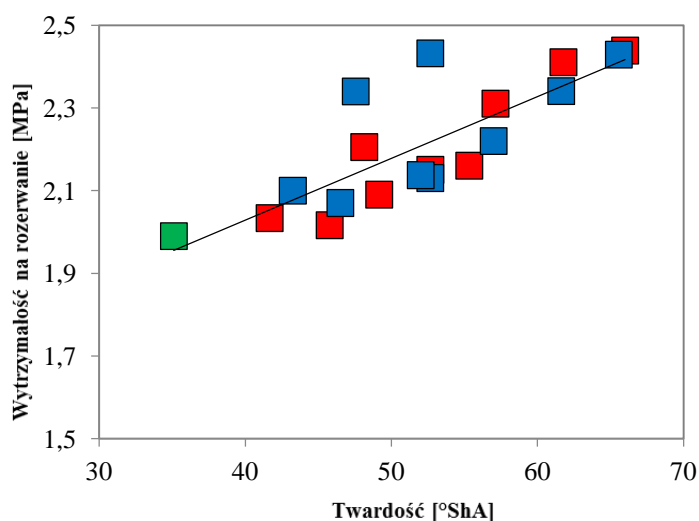
Rys. 4. Twardość kompozytów silikonowych w skali Shore'a A.



Rys. 5. Wytrzymałość na rozerwanie kompozytów silikonowych: (a) z włóknami węglowymi (b), z włóknami polimerowymi.

Przedstawiony wpływ długości i zawartości włókien na własności fizyko-mechaniczne kompozytów pozwala na projektowanie materiałów o zadanych parametrach. W odniesieniu do zastosowań jako materiał spodowy, daje to możliwość poprawy ścieralności, która przy niewzmacnianym silikonie może być niewystarczająca dla spełnienia wymagań odpowiednich norm.

Interesujące może być przedstawienie zależności między wytrzymałością na rozerwanie kompozytów od jego twardości (rys. 6.). Dla zbadanych próbek współczynnik korelacji Pearsona wynosi $r = 0,807$.



Rys. 6. Zależność pomiędzy wytrzymałością na rozerwanie, a twardością kompozytów silikonowych. Próbki CF zaznaczono na niebiesko, próbki PM – na czerwono, próbkę HT33 – na zielono.

4. Podsumowanie

Przedstawione w publikacji wyniki badań fizyko-mechanicznych silikonów przewodzących na bazie addycyjnego silikonu HT33 oraz dwóch rodzajów włókien przewodzących: poliakrylonitrylowych modyfikowanych solami miedzi oraz włókien węglowych, wskazują na możliwość zastosowania opracowanych kompozytów jako materiałów na elementy spodowe obuwia elektroprzewodzącego lub antyelektrostatycznego. Zaprezentowane zależności twardości i wytrzymałości kompozytów na rozciąganie od rodzaju i zawartości składników przewodzących oraz warunków otrzymywania materiałów dają szerokie możliwości uzyskania materiału o zadanych parametrach. Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione w pracy [5] należy stwierdzić, że optymalne właściwości mechaniczne i elektryczne pozwalające na zastosowanie opracowanego materiału w obuwnictwie uzyskano dla silikonu zawierającego już 2% włókien węglowych.

Omawiane wyniki mają charakter wstępny. Dobór materiału może dotyczyć, zarówno poprawy własności mechanicznych kompozytu, jak i zwiększenia przewodnictwa elektrycznego materiału przy obniżonej zawartości włókien przewodzących poprzez, przykładowo, zastosowanie inhibitorów polimeryzacji lub wprowadzenie systemu próżniowego przy wprowadzaniu do formy. Dodatkowo jest potencjalnie możliwe wprowadzenie innych napełniaczy o zróżnicowanej twardości w celu uzyskania zadanych parametrów odporności na ścieranie.

Osiągnięte przewodnictwo próbek jest dość znaczne z punktu widzenia zastosowań do wyrobu elementów do obuwia antyelektrostatycznego lub obuwia elektroprzewodzącego. Przedstawione w pracy [5] oszacowania wskazują, że dla spełnienia wymagań określonych w normach PN-EN ISO 20346, PN-EN ISO 20347 i PN-EN 61340-5-1, rezystywności opracowanych kompozytów są nie tylko wystarczające, ale przekraczają o 2–4 rzędy wielkości wymagania. Możliwe jest więc użycie opracowanych elementów silikonowych nie tylko, jako wkładki do obuwia elektroprzewodzącego lub antyelektrostatycznego, ale również na spody – bądź w całości, bądź jako elementy spodu w postaci wstawek, kołków, listewek itp. Takie możliwości daje między innymi, druk 3D lub wtrysk wielokomponentowy.

Literatura

- [1] De S.K., White J.R.: *Short Fibre – Polymer Composites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Elsevier, Cambridge, 1996.
- [2] Elhajjar R., La Saponara V., Mulsiana A.: *Smart Composites: Mechanics and Design. Composite Materials*, CRC Press, Boca Raton, Londyn, Nowy Jork, 2013.
- [3] Falkiewicz-Dulik M., Kowalczyk M., Olszewski P.: *Badania nad opracowaniem metody*

- modyfikacji silikonu o charakterystyce elektroprzewodzącej do zastosowania we wkładkach przeznaczonych do obuwia zawodowego. Praca badawcza IPS O/Kraków, Kraków, 2016.*
- [4] Falkiewicz-Dulik M., Paprowicz J.: *Nowe asortymenty włókien elektroprzewodzących przeznaczonych dla obuwnictwa* [w:] *Materiały w Branży Skórzanej: Bezpieczeństwo i Ochrona Środowiska*, Kraków, 2014, str. 82 – 95.
- [5] Olszewski P.K., Tarnawski I., Falkiewicz-Dulik M.: *Silikony przewodzące do zastosowań w przemyśle obuwniczym – właściwości elektryczne otrzymanych kompozytów*, *Technologia i Jakość Wytrobów*, 62, 2017, str. 4 – 16.
- [6] en.zhermack.com *dostęp dnia 20.10.2017.*
- [7] www.toraycfa.com *dostęp dnia 20.10.2017.*
- [8] www.iw.lodz.pl *dostęp dnia 20.10.2017.*