

38 / 1980

R. Płowiec, J. Ranachowski

**WYNIKI KOMPLEKSOWEGO BADANIA
ŻYWIC EPOKSYDOWYCH**

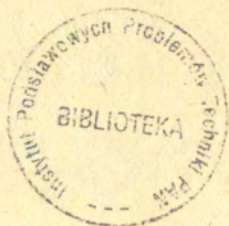
P. 269



WARSZAWA 1980

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 19 lipca 1980 r.

Zarejestrowana pod nr 38/1980



57122



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 150 egz. Ark. wyd. 2 . Ark.druk. 2,75

Oddano do drukarni we wrześniu 1980 r.

Nr zamówienia 649/o/80

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul.Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>

Ryszard Piowiec
Jerzy Ranachowski
ZAF IPPT PAN

WYNIKI KOMPLEKSOWEGO BADANIA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

1. Wstęp

Coraz powszechniejszemu zastosowaniu żywic epoksydowych w elektrotechnice i elektronice towarzyszą badania naukowe, mające na celu nie tylko stwierdzenie ich właściwości mechanicznych czy elektrycznych ale również modyfikowanie tych właściwości.

Poniżej przedstawiono wyniki badań żywic epoksydowych wykonane różnymi metodami aby otrzymać szersze informacje o badanym materiale. Aby określić częstotliwości relaksacji żywic i ich zmianę w procesie utwardzania wykonano pomiary przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości oraz widma w podczerwieni. Przeprowadzono również badania ultradźwiękowe zarówno przed jak i po utwardzeniu żywicy. Metoda ultradźwiękowa posłużyła ponadto do określenia przebiegu kinetyki polimeryzacji żywic epoksydowych.

2. Badanie przenikalności elektrycznej

Mechanizmy polaryzacji elektrycznej polimerów nie są jeszcze w pełni rozpoznane. Dlatego też nie ma dotąd wyczerpującej interpretacji fizycznej charakterystyk przenikalności elektrycznej polimerów w funkcji częstotliwości i wpływu temperatury na te charakterystyki.

Ze względu na wartość składowej rzeczywistej ϵ' względnej

zespolonej^{x/} przenikalności elektrycznej polimery dzieli się na polarne i słabopolarne. Do polarnych zalicza się te polimery, których $\xi' \gg 3$. W polimerach słabopolarnych, tj. w takich których $\xi' < 3$, główną rolę odgrywa polaryzacja elektronowa. Dlatego też w przybliżeniu wartość ξ' jest równa kwadratowi współczynnika załamania światła n^2 . Częstotliwość rezonansowa polaryzacji elektronowej jest rzędu 10^{15} Hz. A zatem w zakresie użytych tu częstotliwości pomiarowych, wartość polimerów słabopolarnych jest praktycznie niezależna od częstotliwości. Jest ona natomiast zależna od masy właściwej polimeru i od temperatury. Zależność od masy właściwej m_w/w g/cm^{3/} wyraża się poniższym wzorem empirycznym:

$$\xi' = 2,276 + 2,01 / m_w - 0,92/$$

Wskutek rozszerzalności cieplnej polimeru, m_w ze wzrostem temperatury maleje.

O wielkości strat dielektrycznych polimerów słabopolarnych w znacznej mierze decyduje obecność zanieczyszczeń. Ich wpływ, w postaci charakterystycznych maksimów może uzewnętrznić się w przebiegu krzywej $\xi''/f/$ co nie znajduje jednak odbicia w charakterystyce $\xi'/f/$. Wpływ na charakterystykę $\xi''/f/$ wywierają ponadto zmiany fazowe zachodzące w polimerze. Poniżej temperatury zeszklenia, tangens kąta strat dielektrycz-

x/ Względna zespolona przenikalność elektryczna jest określona jako $\epsilon_r = \xi' - j\xi''$ gdzie składowa rzeczywista ξ' odpowiada ogólnie używanemu pojęciu względnej przenikalności elektrycznej zaś składowa bierna jest miarą strat występujących w dielektryku. Tangens kąta strat dielektrycznych /zwany również współczynnikiem strat dielektrycznych/ związany jest ze składowymi zespolonej przenikalności następującą zależnością $\tan \delta = \frac{\xi''}{\xi'}$.

nych dielektryków słabopolarnych w szerokim zakresie częstotliwości nie przekracza rzędu 10^{-4} .

Jak z powyższego wynika polimery słabopolarne wykazują brak wyraźnego występowania zjawisk relaksacyjnych, oraz małą wartość kąta strat.

Dielektryki polarne poza polaryzacją elektronową, charakteryzują się występowaniem dodatkowej polaryzacji typu rezonansowego, której częstotliwość charakterystyczna leży w paśmie $10^{12} - 10^{13}$ Hz oraz kilkoma rodzajami polaryzacji typu relaksacyjnego występujących zależnie od temperatury w różnych zakresach częstotliwości.

Każdą polaryzację typu relaksacyjnego przy danej temperaturze T charakteryzuje jak wiadomo częstotliwość f_{maks} przy której ϵ'' osiąga wartość maksymalną i przy której zaznacza się spadek wartości ϵ' .

Częstotliwość f_{maks} silnie zależy od temperatury, przy czym charakterystykę $\lg f_{\text{maks}} = \varphi / -\frac{1}{T}$ dla polaryzacji występujących poniżej temperatury zeszklenia daje się aproksymować linią prostą. Z nachylenia tych charakterystyk można obliczyć energię aktywacji w nawiązaniu do dwupołożeniowego modelu stanu równowagi dipola. Przyjmuje się, że odpowiedzialne są za nią pojedyncze polarne grupy stanowiące ogniwa łańcucha, bądź też polarne grupy boczne. W zależności od budowy chemicznej polarnego polimeru może go cechować kilka pasm częstotliwości relaksacyjnych polaryzacji "dipolowo-grupowych".

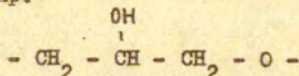
Charakterystyka $\lg f_{\text{maks}} = \varphi / -\frac{1}{T}$ odpowiadająca polaryzacji występującej powyżej temperatury zeszklenia tylko w wąskim zakresie temperatur daje się przedstawić w formie linii prostej. Prosta ta ma znacznie większe nachylenie w porównaniu do nachylenia charakterystyk odpowiadających pola-

ryzacji dipolowo-grupowej.

Przypisywanie temu rodzajowi polaryzacji znacznie większej energii aktywacji w porównaniu do polaryzacji dipolowo-grupowej doprowadziło jednak do wniosków nie znajdujących potwierdzenia teoretycznego i z tego względu okazało się konieczne podjęcie próby skorzystania z takiego modelu zachowania się dipola, który uwzględniłby oddziaływania międzycząsteczkowe. Polaryzacja występująca tuż powyżej temperatury zeszklenia wg Michajłowa [1] nosi nazwę dipolowo-segmentowej, ponieważ przyjmuje się, że biorą w niej udział dipole na które składają się całe segmenty łańcucha polimeru.

W przypadku polimerów polarnych charakteryzujących się dużym stopniem krystaliczności wystąpić może obok dotychczas wymienionych mechanizmów polaryzacji również polaryzacja związana ze strukturą krystaliczną. W układzie współrzędnych $1/\lg f_{\text{maks}} - \frac{1}{T}$ patrz rys.1/ pasmo częstotliwości relaksacyjnych związane z tym mechanizmem polaryzacji występuje powyżej temperatury zeszklenia i jest od tej temperatury bardziej oddalone aniżeli pasmo odpowiadające polaryzacji dipolowo-segmentowej.

W żywicach epoksydowych występuje tylko jedno pasmo częstotliwości relaksacyjnych związane z polaryzacją dipolowo-grupową. Polaryzacja ta prawdopodobnie dotyczy grup hydroksylowych i prostych eterowych wbudowanych w cząsteczkę żywicy np.



Literatura przedmiotu [2], [3] przytacza przykłady wskazujące na znaczne zmiany położenia pasma odpowiadającego polaryzacji dipolowo-segmentowej w początkowym okresie utwardza-

nia żywicy; reakcja polimeryzacji powoduje wzrost czasu relaksacji /zmniejszenie częstotliwości relaksacyjnej/. Zmiany te ustają stopniowo w miarę tworzenia się żelu i praktycznie nie są już zauważalne w okresie tzw. dojrzewania żywicy czyli w okresie tworzenia się wiązań poprzecznych.

Na temat zachowania się pasma częstotliwości relaksacyjnych odpowiadających polaryzacji dipolowo-grupowej w czasie procesu utwardzania żywicy literatura przedmiotu przytacza tu bardzo szczupłe dane eksperymentalne wskazujące raczej na niedużą współzależność w tym względzie.

Poniżej przedstawiono wyniki badań 3 rodzajów żywic o różnych liczbach epoksydowych, przy czym dwie z nich, o zbliżonej liczbie epoksydowej, były różnego pochodzenia. W celu ewentualnego uchwycenia zmian położenia pasma w zależności od stopnia utwardzenia żywicy badane próbki poddawane były utwardzeniu przez różny okres czasu [7].

Próbki wykonano z następujących rodzajów żywic: Epidian 5, Epidian 6 i Araldit F /będący odpowiednikiem Epidianu 5/.

Próbki posiadały wymiary 100 x 100 x 4 oraz 138 x 50 x 2 mm i wykonywane były metodą odlewania w płaskich foremkach.

Utwardzanie próbek odbywała się przy użyciu bezwodnika kwasu ftalowego w temperaturze 130°C. Czas utwardzania był różny i wynosił: 4, 16 i 30 godzin.

Na powierzchnie próbek przeznaczonych do pomiarów dielektrycznych naniesiono elektrody srebrne metodą napylenia pod próżnią.

Pomiary pojemności i tangensa kąta strat dielektrycznych wykonano przy użyciu dwóch Q-metrów firmy Rhode-Schwartz typ VLU o zakresie częstotliwości 0,1 - 10 MHz oraz typ VLUK o zakresie częstotliwości 10 - 100 MHz.

Pomiary wykonano w temperaturze 20°C a dla Aralditu F dodatkowo w temp. 9°C i -20°C przy następujących częstotliwościach

ciach:

0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 20, 30, 40, 50,60, 70, 80, 90, 100 MHz.

Dla każdej częstotliwości pomiar powtarzano trzykrotnie /na tej samej próbce/.

Wyniki pomiarów poddano obróbce statystycznej polegającej na aproksymacji charakterystyki tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości wielomianem czwartego stopnia którego współczynniki obliczono metodą najmniejszych kwadratów przy użyciu maszyny cyfrowej Odra-1300.

Obliczone wartości składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej oraz średnie pojemności próbek zamieszczono w tabeli 1. Widzimy, że wartość pojemności próbki w całym zakresie rozpatrywanych częstotliwości pozostawała praktycznie stała.

Tabela 1

Rodzaj żywicy	Grubość próbki /mm/	Czas utwardzania /godz/					
		ϵ'			C/pF/		
		4	16	30	4	16	30
Epid-ian 5	2	3,09	3,14	3,14	13,16	13,38	13,36
	4	3,05	2,98	3,0	6,45	6,35	6,39
Epid-ian 6	2	3,15	3,06	3,06	13,14	13,04	13,04
	4	3,02	3,02	2,96	6,43	6,43	6,3
Aral-dit F	2	3,12	3,18	3,14	13,28	13,52	13,38
	4	3,08	3,04	3,02	6,57	6,47	6,42

Charakterystyki aproksymacyjne tangensa kąta strat dielektrycznych przedstawiono na rysunkach 2,3,4,5,6,7. Ze względu na stałą wartość składowej rzeczywistej przenikalności elek-

trycznej ϵ' , kształt charakterystyk składowej urojonej $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ jest analogiczny jak charakterystyk tangensa kąta strat.

W tabelicy 2 zestawiono wartości tangensa kąta strat określone dla częstotliwości 100 MHz.

Tabela 2

Rodzaj	Grubość próbki /mm/	Wartość $\operatorname{tg} \delta \times 10^{-4}$ przy 100 MHz/20°C/			
		Czas utwardzania w /h/			
		4	16	30	96
Epidian 5	2	393	756	523	-
	4	387	316	413	-
Epidian 6	2	457	747	612	-
	4	443	407	412	-
Araldit F	2	532	390	390	348
	4	245	316	305	-

Monotoniczny wzrost tangensa kąta strat stwierdzony niemal we wszystkich rozpatrywanych przypadkach wskazuje na to, że przy 20°C, częstotliwości charakterystyczne polaryzacji dipolowo-grupowej dla wziętych pod uwagę stopni utwardzania żywic, przekraczają wartość 100 MHz. Otrzymane słabe maksima na niektórych wykresach, w świetle przytoczonej analizy błędów, należy przypisać uchybom pomiarowym. Zmiany kształtu charakterystyk w miarę postępującego procesu utwardzania /porówn. wykresy i tabl. 2/ mogą być wywołane zarówno przesuwaniem się częstotliwości charakterystycznej f_{maks} w kierunku niższych częstotliwości jak i zmianami wartości

maksymalnej składowej urojonej przenikalności elektrycznej $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$. Brak istotnych zmian składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej /brak zmian pojemności/ w rozpatrywanym zakresie częstotliwości stanowi potwierdzenie wniosku co do położenia częstotliwości charakterystycznej f_{maks} powyżej 100 MHz.

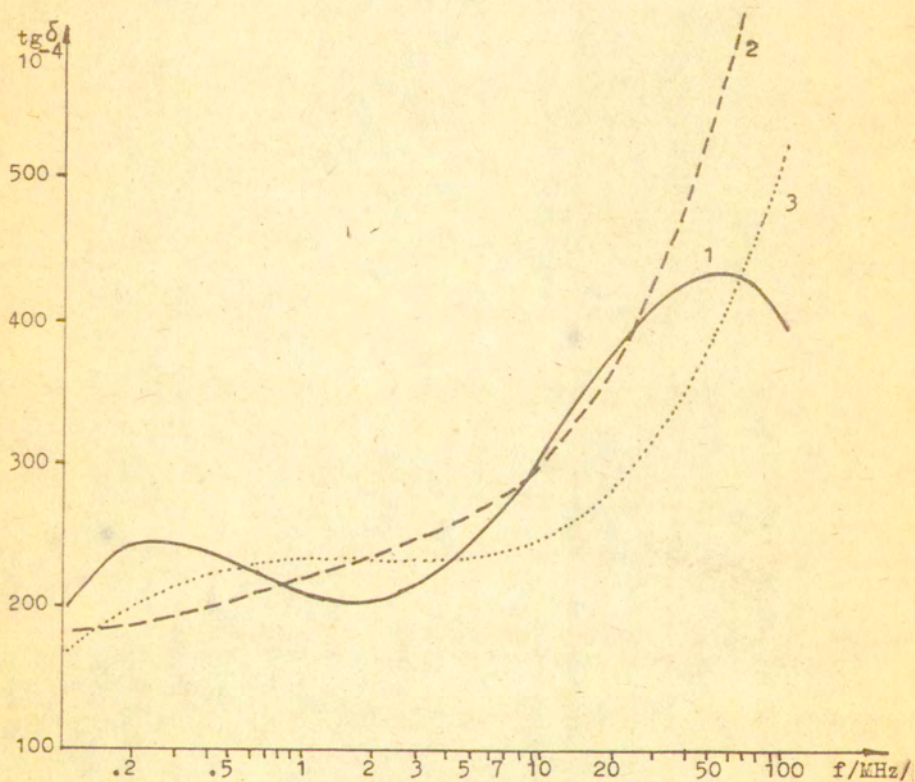
Charakterystyki otrzymane w przypadku próbek o grubości 4 mm nie odpowiadają pod względem wartości bezwzględnych, charakterystykom odnoszącym się do próbek o grubości 2 mm. Powodem tego jest egzotermiczny charakter reakcji składających się na proces utwardzania żywic epoksydowych i wynikający stąd wpływ grubości odlewu na występujący w nim wewnętrzny rozkład temperatury, który z kolei stymuluje szybkość utwardzania.

W trakcie procesu utwardzania żywic epoksydowych ulega zmianie kształt charakterystyk tangensa kąta strat związanych z występowaniem polaryzacji dipolowo-grupowej w funkcji częstotliwości. Wykonane pomiary nie dają jednak podstaw do stwierdzenia w jakim stopniu zmiany te są następstwem przesuwania się pasma częstotliwości relaksacyjnych w kierunku niższych wartości względnie, czy nie są one wywołane zmianami wartości ϵ''_{maks} bądź też zmianami szerokości pasma częstotliwości relaksacyjnych. W świetle cytowanych poprzednio danych literaturowych upewnienie się co do przyczyny zmian tych charakterystyk mogłoby wnieść nowe spostrzeżenia do empirycznego opisu zachowania się polaryzacji dipolowo-grupowej.

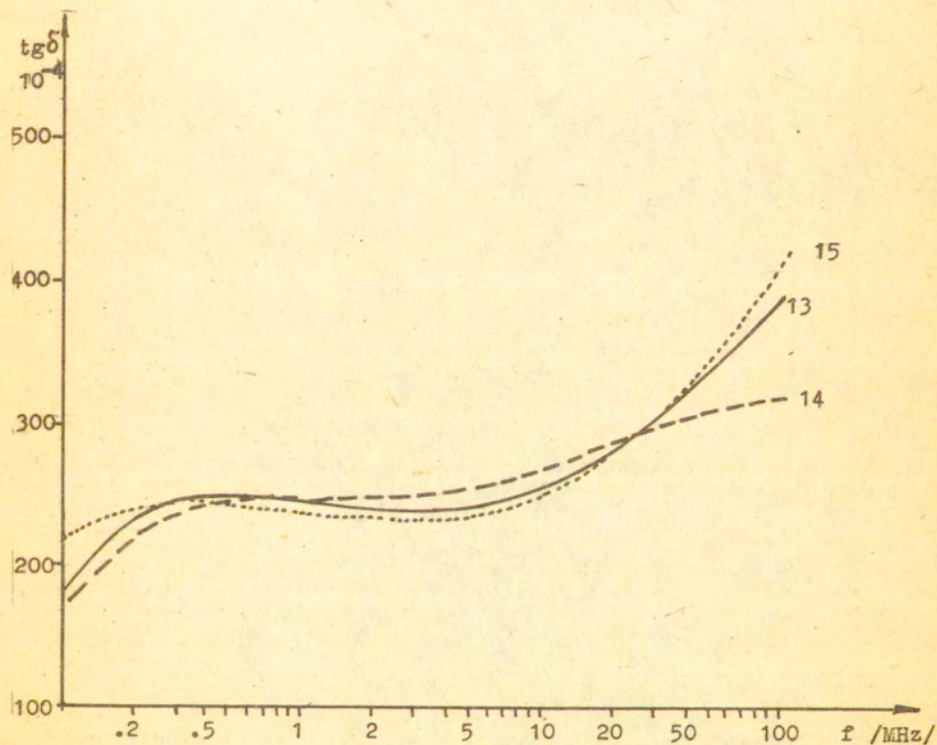


Fig. 1.

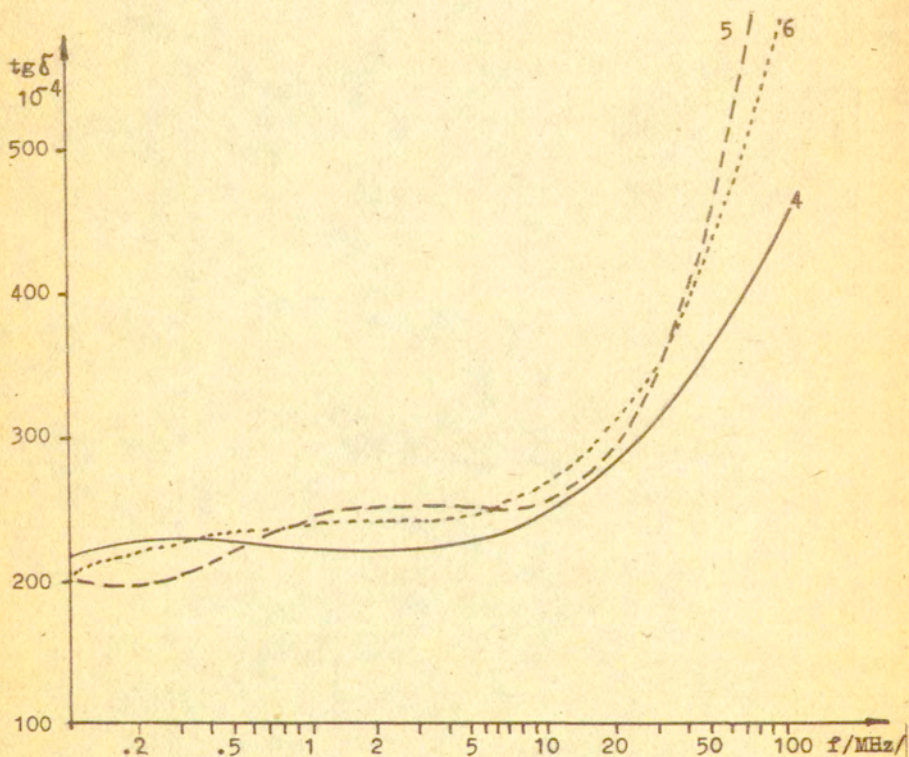
Hipotetyczne częstotliwości f przy których występują ekstrema $\text{tg} \delta$ w funkcji odwrótności temperatury bezwzględnej dla żywic epoksydowych Epidian 3 i Epidian 5 utwardzonych bezwodnikiem ftalowym w temperaturze 120°C w ciągu 24 godz. 1-maksyma niskotemperaturowe 2- minima, 3-maksyma wysokotemperaturowe



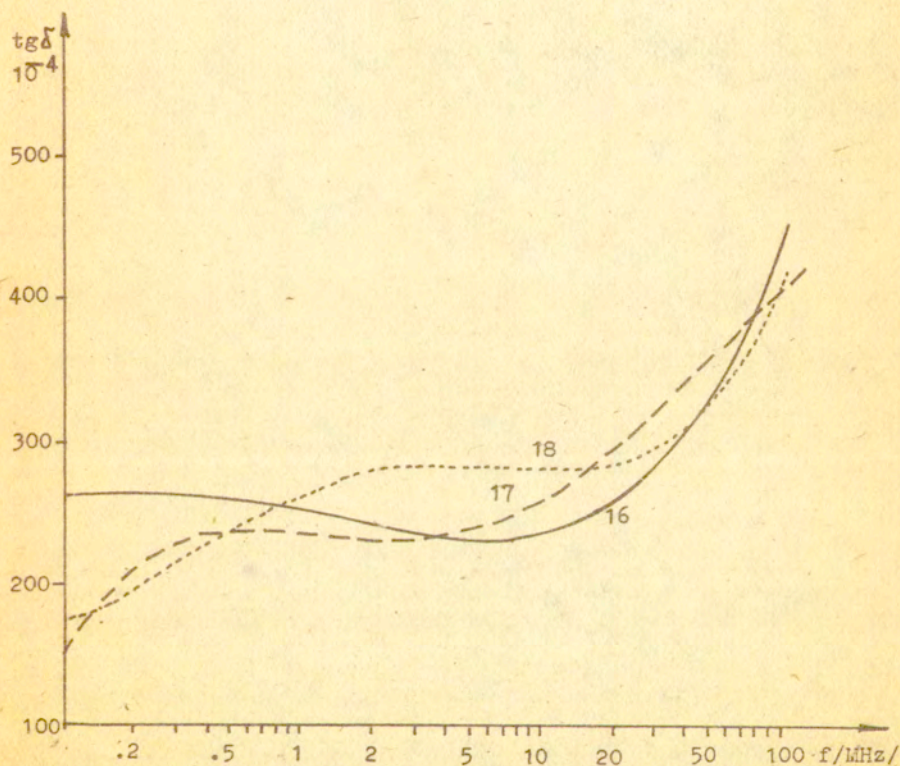
Rys.2. Charakterystyka tg kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Epidian 5 /grubość 2 mm/ utwardzanej w temperaturze 130°C w czasie 1.-4 godz., 2.-16 godz., 3.-30 godz.



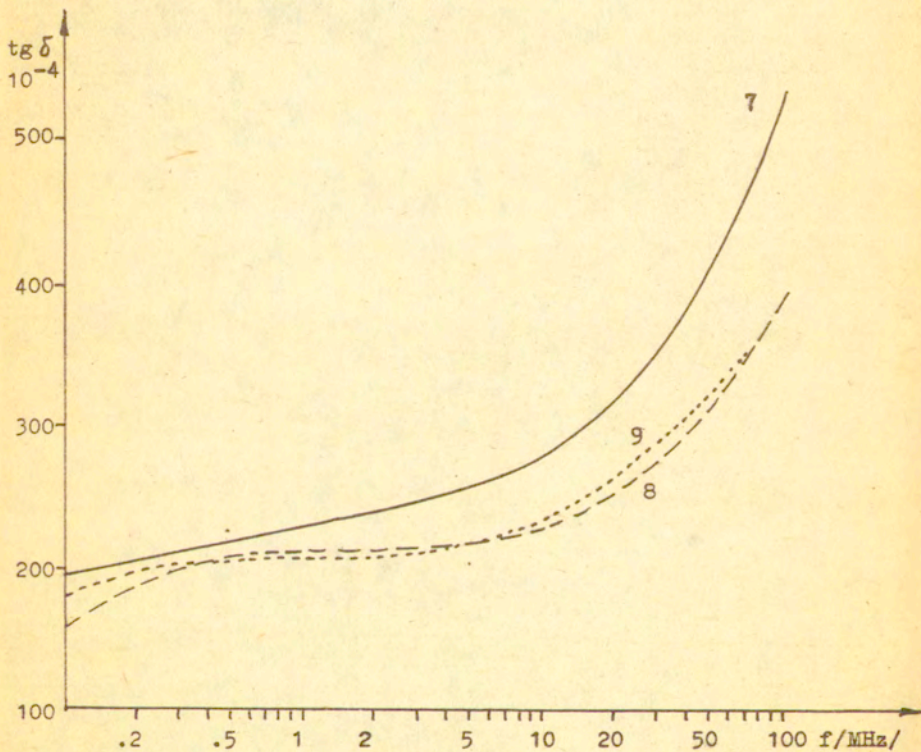
Rys.3. Charakterystyka tg kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Epidian 5 /grubość 4 mm/utwardzanej w temperaturze 130°C w czasie: 13. - 4 godz, 14 - 16 godz, 15 - 30 godz.



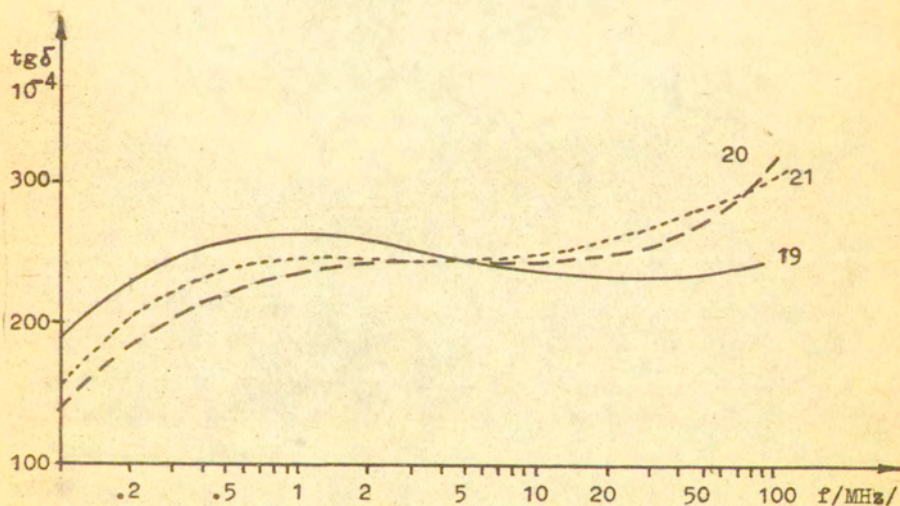
Rys.4. Charakterystyki tg kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Epidian 6 /grubość 2 mm/ utwardzanej w temperaturze 130°C w czasie 4. - 4 godz, 5. - 16 godz, 6-30 godz.



Rys.5. Charakterystyki tg kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Epidian 6 /grubość 4 mm/ utwardzanej w temperaturze 130°C w czasie: 16 - 4 godz, 17 - 16 godz, 18 - 30 godz.



Rys.6. Charakterystyki tg kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Araldit[®] F /grubość 2 mm/ utwardzanej w temperaturze 130°C w czasie 7. - 4 godz, 8. - 16 godz, 9. - 30 godz.



Rys.7. Charakterystyki $\text{tg } \delta$ kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości próbek żywicy Araldit F /grubość 4 mm/ utwardzonej w temperaturze 130°C w czasie: 19. - 4 godz, 20. - 16 godz, 21. - 30 godz.

Jednak bez względu na stopień utwardzania próbek badanej żywicy nie stwierdzono w temperaturze 20°C częstotliwości relaksacji odpowiadających polaryzacji dipolowo-grupowej. Wykonano zatem dodatkowe pomiary przy obniżonych temperaturach w żywicy Araldit F. Posługując się przebiegiem przedstawionym na rys. 1 ustalono temperatury 20° , 9° i -20°C .

Utwardzenie żywicy odbywało się przy użyciu modyfikowanego bezwodnika kwasu maleinowego BTMG w temperaturze 130°C . Stosunek wagowy żywicy do utwardzacza wynosił 100 : 110. Czas utwardzania wynosił 3 i 30 godzin.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w tabeli 3 i 4. Liczby, oznaczające czas utwardzania danej próbki /3 lub 30 godz./ umieszczone są przed liczbą porządkową próbki oznaczoną cyfrą rzymską.

Przebieg wartości ξ''/f przedstawiono na rys.8 dla temp. 20° i 9°C oraz na rys.9 dla temp. -20°C . Z przebiegu na rys.8 widać, że zarówno przy temperaturze 20°C jak i 9°C częstotliwości relaksacji leży powyżej zakresu częstotliwości w którym wykonano pomiary. Natomiast na rys.9 w użytym do pomiaru pasmie częstotliwości 10 - 100 MHz można już zaobserwować charakterystyczne widma relaksacyjne /występowanie maksimum $\xi''/$. Dla próbek o mniejszym stopniu utwardzenia /3.I. i 3.II./ częstotliwość relaksacyjna leży wyżej niż dla próbek o większym stopniu utwardzenia. Jest to zgodne z teorią zjawiska i podobnym zachowaniu się częstotliwości relaksacyjnej odpowiadającej polaryzacji dipolowo-segmentowej występującej w pobliżu temperatury zeszklenia.

Tablica 3

A r a l d i t P
 Wyniki pomiarów ξ' , $\text{tg}\delta$ i ξ'' w funkcji częstotliwości
 $t = 20^{\circ}\text{C}$

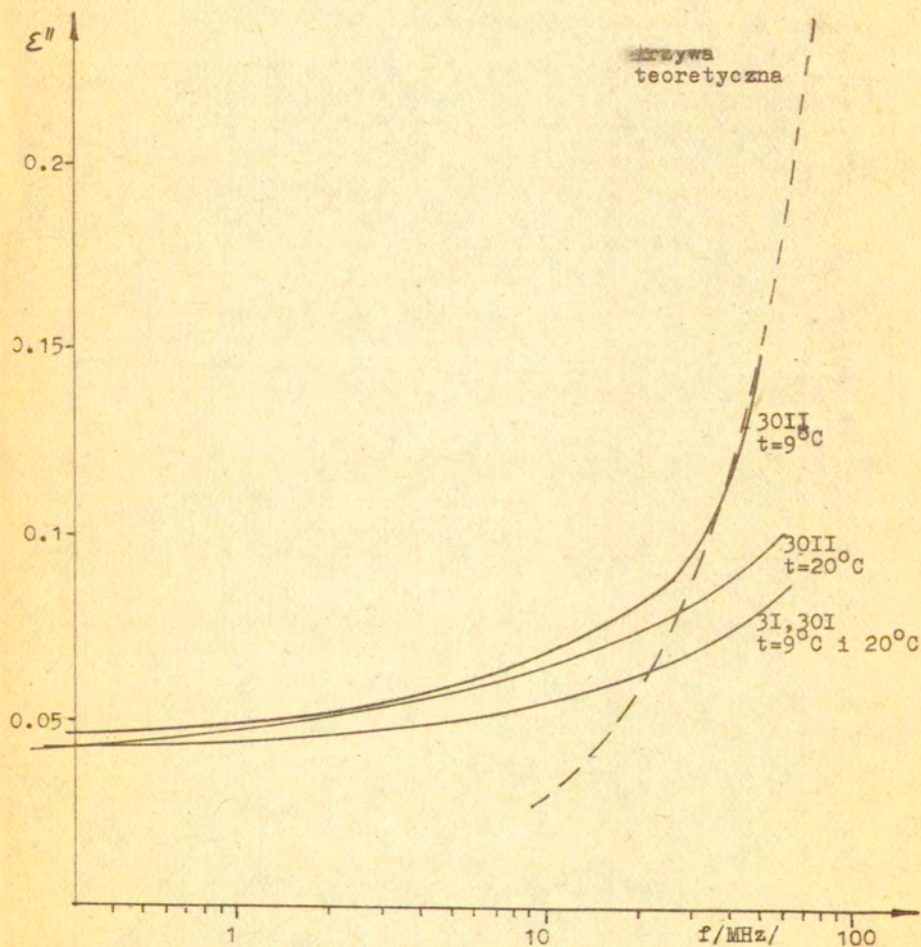
Nr próbki		I			30 I			30 II		
f MHz	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	
0,1	3,10	144	446	3,10	164	462	3,10	140	434	
0,2	3,10	158	489	2,81	164	461	2,80	158	443	
0,3	3,10	168	520	2,80	166	468	2,80	154	431	
0,5	3,10	164	508	2,80	166	468	2,80	153	429	
0,7	2,40	168	404	2,80	178	502	2,80	170	476	
1,0	3,10	168	520	2,80	180	504	2,80	174	412	
1,4	-	-	-	-	-	-	2,80	166	400	
1,8	-	-	-	-	-	-	2,80	178	429	
2,0	2,40	204	489	2,45	208	508	2,45	217	447	
2,4	-	-	-	-	-	-	2,80	283	444	
2,8	-	-	-	-	-	-	2,80	178	429	
3,00	3,10	182	564	3,00	161	482	2,80	187	556	
3,5	-	-	-	-	-	-	3,15	154	420	
4,0	-	-	-	-	-	-	3,15	165	448	
5,0	2,40	161	386	3,00	164	463	3,15	177	558	
7,0	3,10	154	477	3,00	158	474	3,15	173	544	
10,0	3,09	173	535	3,06	192	587	3,04	217	660	
15,0	3,16	196	619	2,98	207	618	2,91	250	714	
20,0	2,91	218	634	2,98	216	644	2,91	261	755	
30,0	2,99	235	703	2,96	220	652	2,96	294	865	
40,0	2,97	246	730	2,93	255	749	2,93	325	948	
50,0	3,00	273	819	3,00	280	841	3,00	330	990	
60,0	2,96	274	810	3,00	276	834	2,99	335	997	
70,0	2,97	311	924	2,96	304	905	2,98	376	1120	

Tablica 3 c.d

Nr próbki	3 I			30 I			30 II		
	f MHz	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$
80,0	3,00	294	883	2,98	306	913	2,98	668	1993
90,0	3,09	306	942	3,00	298	896	3,01	371	1116
100,0	3,06	312	954	3,07	338	1039	3,55	370	1137
0,1							3,19	155	485
0,2							2,80	156	434
0,3							2,80	149	417
0,5							2,80	148	411
0,7							2,80	168	465
1,0							2,80	167	462
1,4							2,45	210	514
1,8							2,45	210	514
2,0							-	-	-
2,4							-	-	-
2,8							-	-	-
3,0							2,80	195	546
3,5							-	-	-
4,0							-	-	-
5,0							2,80	182	509
7,0							2,80	174	462
10,0	2,92	179	523	2,99	196	586	2,97	233	692
15,0	2,92	197	574	-	-	-	-	-	-
20,0	2,91	207	605	2,86	218	624	2,86	287	820
30,0	2,99	225	673	2,96	227	672	2,84	474	1346
40,0	2,97	237	703	2,93	244	717	2,92	389	1135
50,0	2,93	270	821	2,90	295	857	2,88	454	1810

Tablica 3 c.d.

Nr próbki	3 I			30 I			30 II		
	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ''	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ''	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ''
60,0	2,95	273	799	2,96	284	842	2,94	345	1016
70,0	2,97	282	841	2,98	359	1069	2,90	649	2011
80,0	3,00	275	820	2,92	294	831	2,91	691	2008
90,0	3,02	292	822	3,09	242	749	3,01	620	1866
100,0	3,00	308	919	3,07	267	821	3,02	646	1951



Rys.8 Przebieg ϵ'' w funkcji częstotliwości próbek żywicy Araldit F utwardzonej w temperaturze 130°C w czasie 3 i 30 godz, zmierzonej w temperaturze 9°C i 20°C .

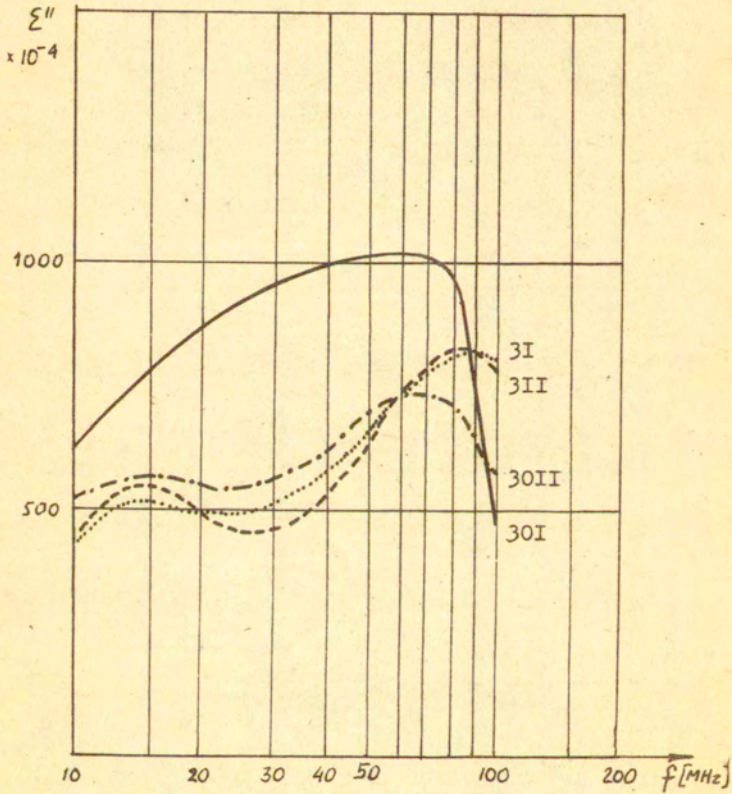
Tablica 4

A r a l d i t P

Wyniki pomiarów ξ' , $\text{tg}\delta$ i ξ'' w funkcji częstotliwości w temperaturze -20°C

MHz	3 I			3 II x/ / -25°C			30 I			30 II		
	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''	ξ'	$\text{tg}\delta$	ξ''
10	2,7	149	409	3,0	142	424	2,8	236	664	2,8	186	520
15	2,8	188	521	2,9	186	532	-	-	-	2,8	208	589
20	2,8	163	454	2,9	164	475	2,9	289	833	2,8	181	518
30	2,8	188	530	3,0	174	518	2,8	353	985	2,8	194	558
40	2,8	183	525	2,9	191	558	2,8	337	932	2,9	199	580
50	2,9	210	616	3,0	194	580	2,8	349	995	3,0	246	732
60	2,9	244	715	3,0	201	606	2,9	345	989	3,0	259	770
70	3,0	288	854	3,0	270	820	2,9	405	1181	3,0	235	710
80	3,0	236	709	3,0	295	902	2,9	300	887	3,0	213	649
90	3,0	248	729	3,0	284	876	3,0	234	705	3,0	209	642
100	3,0	281	844	3,2	221	704	3,0	169	519	3,0	200	591

x/ Uwaga: próbka 3.II była mierzona przy temperaturze minus -25°C



Rys.9 Przebieg ξ'' w funkcji częstotliwości dla Aralditu F w temperaturze -20°C . Opis krzywych w tekście.

W tabeli 6 podano częstotliwości relaksacyjne znalezione dla poszczególnych próbek.

Tabela 6

Częstotliwości relaksacyjne

Oznaczenie próbki	3.I.	3.II.	30.I.	30.II
temperatura °C	-20	-25	-20	-20
Częstotliwość relaksacyjna MHz	~ 100	~ 85	~ 70	70

Najbardziej wyrazistą charakterystykę uzyskano dla próbki 30.II. Wartości składowych zespolonej przenikalności elektrycznej przy 80 MHz tj. przy częstotliwości relaksacyjnej przy -20°C ponadto poniżej w tablicy 7.

Tabela 7

Wartości składowej rzeczywistej ξ' i składowej urojonej ξ'' przenikalności elektrycznej próbki utwardzonej w ciągu 30 godzin przy temp. 130°C /30.II/ określone przy częstotliwości 80 MHz, w funkcji temperatury

Temperatura °C	20	9	-20
ξ'	2,98	2,91	3,0
ξ''	0,1993	0,2008	0,0712

Jak wynika z tabeli 7, ϵ' nie wykazuje charakterystycznego spadku powyżej częstotliwości relaksacyjnej, który powinien zaznaczyć się przy minus 20°C. Wartości ϵ'' wykazują natomiast charakterystyczny spadek po obniżeniu się do takiej temperatury, przy której częstotliwość 50 MHz leży już powyżej częstotliwości relaksacyjnej. Należy podkreślić, że przewodność daje b. mały przyczynek do wartości ϵ'' .

Na rysunku 8 przedstawiono krzywą doświadczalną $\epsilon'' = \varphi/f$ dla próbki 30.II oraz krzywą teoretyczną obliczoną ze wzoru:

$$\epsilon'' = \alpha \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

gdzie: α - stała

ω - pulsacja = $2\pi f$

τ - stała czasu relaksacji = $\frac{1}{2\pi f_{rel}}$

Powyzszy wzór odnosi się do zależności dla widma o pojedynczej stałej czasu relaksacji. Wartości α i τ obliczono z krzywej doświadczalnej.

Wnioski

Dla żywic epoksydowych występuje tylko jedno pasmo częstotliwości relaksacyjnych związane z polaryzacją dipolowo-grupową. Polaryzacja ta dotyczy prawdopodobnie grup hydroksylowych i prostych eterowych wbudowanych w cząstkę żywicy. Wykonane badania potwierdziły występowanie polaryzacji dipolowo-grupowej w paśmie 10-100 MHz w temperaturach ujemnych. Pasmo to w tych temperaturach jest stosunkowo mało rozmyte.

Nie zaobserwowano natomiast charakterystycznego spadku ϵ' po przekroczeniu częstotliwości relaksacyjnej.

Należy zaznaczyć, że ocenę zachowania się ϵ' utrudnia dość duży przyczynek pochodzący od polaryzacji elektronowej i atomowej /podatność elektryczna $\chi_{el} \sim 1,4/$ oraz stosunkowo duży błąd pomiarowy /4 - 8%. Niewielki wzrost ϵ' w funkcji częstotliwości jest wynikiem systematycznego błędu pomiarowego związanego z indukcyjnością własną układu. Wartość ϵ' /ok.3/ wykazywałaby jednak na istnienie jeszcze jednej polaryzacji związanej ze strukturą cząsteczkową żywicy. Potwierdza się ponadto stosunkowo słaba zależność zarówno wartości maksymalnej jak i częstotliwości relaksacyjnej f rel. odpowiadającej polaryzacji typu dipolowo-grupowego od stopnia utwardzania żywicy.

Z powyższych względów jak również ze względu na trudności pomiarowe związane z koniecznością znacznego obniżania temperatury /do wartości $-20^{\circ}\text{C}/$ celowość stosowania diagnostyki dielektrycznej, opartej na analizie widma relaksacji dipolowo-grupowej żywic epoksydowych nie wydaje się uzasadniona.

3. Spektroskopia w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego [4]

W badaniach spektroskopowych polimerów wykorzystuje się zarówno spektroskopię wysokiej zdolności rozdzielczej stosowane w obecnej chwili praktycznie jedynie do próbek ciekłych jak też spektroskopię ciała stałego tzw. spektroskopię szerokopasmową ciała stałego oraz pomiary czasów relaksacji. Do obserwacji mogą być wykorzystane wszystkie rodzaje jąder wchodzących w skład badanych polimerów pod warunkiem posiadania niezerowego momentu magnetycznego.

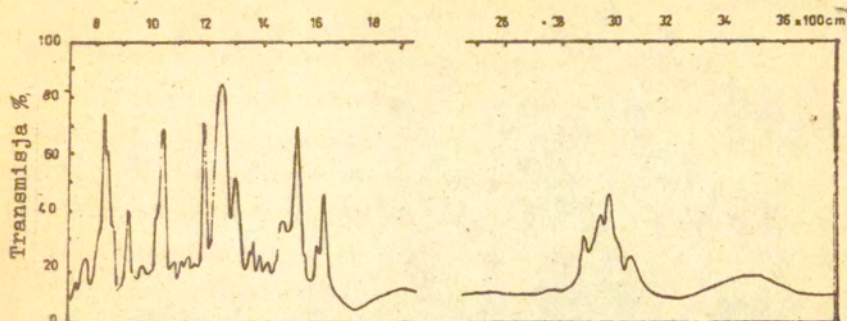
Badanie zmiany zakresów relaksacji w funkcji tempe-

ratury lub częstotliwości w cieczach dostarczają informacji nie tylko o ruchach molekularnych takich jak zginanie i rotacja łańcuchów, reorientacja podstawników czy ruchów translacyjnych segmentów łańcucha, ale także informacji o stopniu krystaliczności, usieciowania, stereoregularności czy ciężaru cząsteczkowego gdyż wszystkie te czynniki mają wpływ na ruchy molekularne cząsteczki a więc położenie minimum czasu relaksacji.

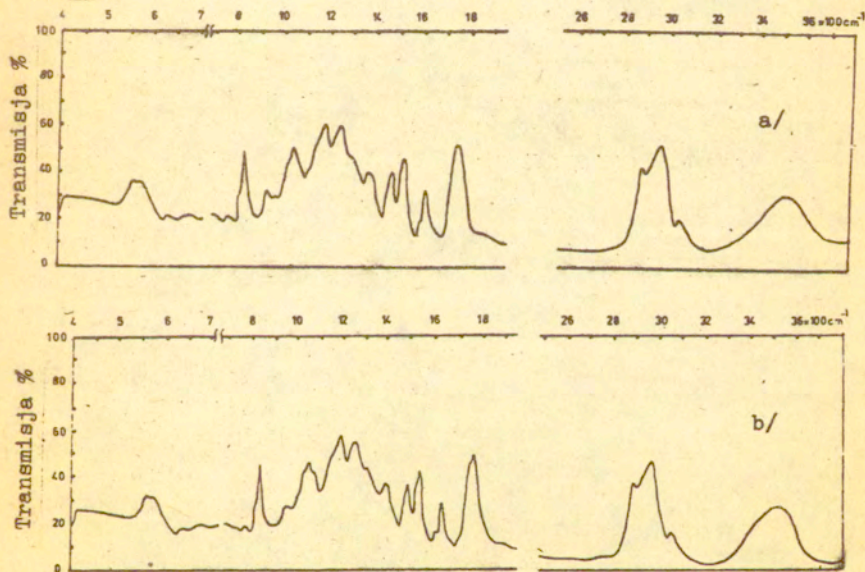
Jeżeli chodzi jednak o badanie utwardzonych żywicy epoksydowych lub badanie przebiegu procesu utwardzania to przydatne mogą być jedynie metody badania ciała stałego. Stosuje się tu spektroskopię w podczerwieni a także pomiary czasów relaksacji w ciele stałym za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego.

Miarą stopnia utwardzania żywicy epoksydowej może być względna zmiana intensywności pasm przy 920 cm^{-1} i 835 cm^{-1} w widmie podczerwieni w stosunku do żywicy nieutwardzonej. Pasma przy 920 cm^{-1} odpowiada antysymetrycznym drganiom walencyjnym pierścienia epoksydowego i jego intensywność maleje w miarę zachodzenia procesu utwardzania, w którym uczestniczą przede wszystkim grupy epoksydowe. Natomiast pasmo przy 835 cm^{-1} odpowiada niepłaskim drganiom deformacyjnym aromatycznych wiązań C-H dla podstawowego pierścienia w położeniu para - a więc pasmo pochodzące z niebiorących udziału w procesie utwardzania pierścieni aromatycznych dianu. Pasma to można więc przyjąć jako punkt odniesienia w czasie obserwacji procesu utwardzania.

Pomiary przeprowadzone na żywicy Epidian 5 utwardzonej przy pomocy utwardzacza BTMG w obecności przyspieszacza DMF-3 /tj. 2,4,6 - trój/dwumetyloaminometylo/fenolu/ wykazują gwałtowny zanik pasma epoksydowego przy 920 cm^{-1} w miarę wydłużania czasu utwardzania. Przedstawiono to na rys.10 i 11.



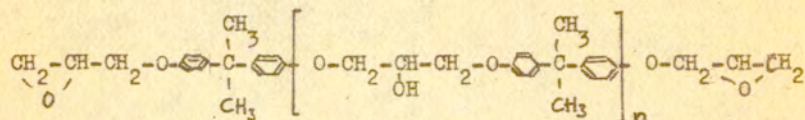
Rys. 10. Widmo w podczerwieni Epidianu 5 / w postaci filmu.



Rys.11 Widmo w podczerwieni epidianu 5 utwardzonego za pomocą utwardzacza BTMG /110 cz. na 100 cz. epidianu 5 /z dodatkiem 0,6 cz. przyspieszacza DMF-3
a/. /czas utwardzania 4 godz., temp. utwardzania + 130°C/.
b/. /czas utwardzania 16 godz., temp. utwardzania 130°C/.

Do określenia średniego ciężaru cząsteczkowego nieutwardzonej żywicy Epidian 5 zastosowano metodę protonowego rezonansu magnetycznego.

Jak wiadomo w wyniku polikondensacji 2,2-dwu/p-hydroksy-fenilo/propanu z epichlorohydryną otrzymuje się żywicę o ogólnym wzorze:



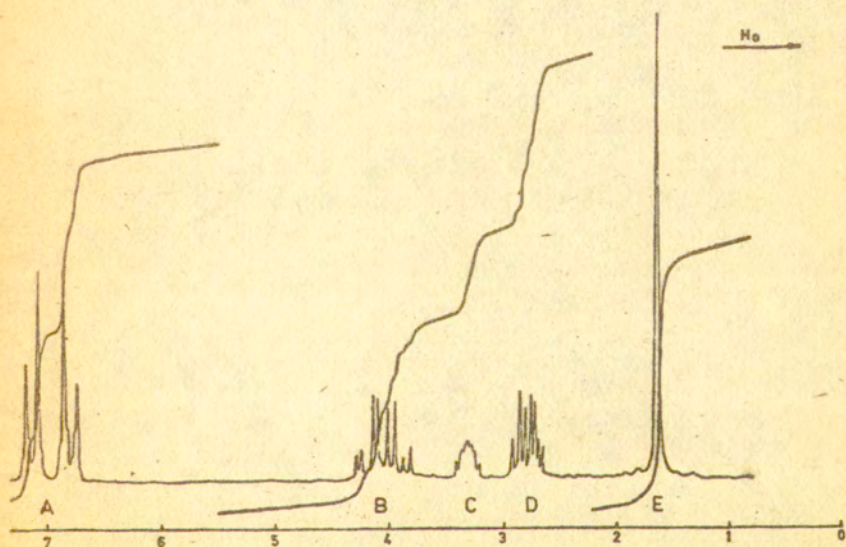
Wielkość cząsteczki, a więc n , zależy od stechiometrycznych stosunków reagentów a także parametrów prowadzenia procesu.

Widmo protonowego rezonansu magnetycznego tego typu żywicy /rys12/ składa się z pięciu wyraźnych grup sygnałów: - grupa sygnałów o strukturze dubletu dubletów /grupa A/ przy około 7 ppm - pochodzi od protonów aromatycznych dianu; ze względu na podstawię para w pierścieniu aromatycznym sygnał odznacza się symetrią typową dla układu czterospinowego typu AA'BB'.

- singlet /E/ przy około 1,6 ppm pochodzący od grupy metylo- wych dianu,
- multiplet /C/ przy około 3,3 ppm - pochodzący od protonów metinowych pierścienia epoksydowego,
- multiplet /D/ przy około 2,8 ppm - pochodzący od protonów metylenowych pierścienia epoksydowego,
- multiplet /B/ przy około 4 ppm - pochodzący od grup metyle- nowych i metinowych łańcucha.

Na sygnały te nałożony jest szeroki, rozmyty sygnał pochodzący od protonów grup hydroksylowych zależny od stężenia roz- tworu w zakresie od 3 do 6 ppm. W celu usunięcia tego sygna- łu roztwór chloroformowy żywicy należy wstępnie przemycić

ciężką wodą. Następuje wówczas wymiana chemiczna pomiędzy protonami z grup hydroksylowych a deuterem z ciężkiej wody.



Rys.12 Widmo protonowego rezonansu magnetycznego roztworu Epidianu 5 w deuterowym chloroformie

Ponieważ w protonowym rezonansie magnetycznym intensywności integralne są wprost proporcjonalne do ilości protonów dających określony sygnał, ilość protonów, którym odpowiadają poszczególne grupy sygnałów, można wyrazić jako funkcje n i na tej podstawie uzyskać zależność n od intensywności poszczególnych grup sygnałów.

$$n = \frac{6 /H_B + H_C + H_D/ - 10H_E}{5H_E - 6 /H_B + H_C + H_D/} = \frac{8 /H_B + H_C + H_D/ - 10H_A}{5H_A - 8 /H_B + H_C + H_D/}$$

gdzie H_A , H_B , H_C , H_D i H_E oznaczają intensywności integralne odpowiednio sygnałów grupy A, B, C, D i E.

Obliczona z tej zależności wielkość n pozwala na obliczenie średniego ciężaru cząsteczkowego M_{sr} z zależności:

$$M_{sr} = 340 + 284 n$$

Określone powyższą metodą wartości średniego ciężaru cząsteczkowego dla żywic epoksydowych Epidian 5, Epidian 6 i Araldit F wykazały wartości n w granicach $0 \div 0,15$ do odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu $340 \div 382$. Ponadto bliższe badania potwierdziły fakt, że żywica Epidianu 5 jest mieszaniną najprostszego adduktu o $n = 0$ z około 15% żywicy o $n = 1$.

4. Badania ultradźwiękowe

Pod badaniami ultradźwiękowymi należy rozumieć wytwarzanie i odbiór okresowych naprężeń mechanicznych o małej amplitudzie, które propagując się w ośrodku w postaci fali naprężeń dostarczają informacji o jego właściwościach mecha-

nicznych. Stosunkowo prosta w realizacji zmiana częstotliwości wytwarzania naprężeń przy pomocy przetworników elektro-mechanicznych pozwala określać właściwości dynamiczne ośrodka w szerokim zakresie częstotliwości. Metodami ultradźwiękowymi można określić przebieg modułu dynamicznego i modułu strat /a więc i tangens kąta strat/ w funkcji częstotliwości oraz ich zależność od temperatury.

Fala ultradźwiękowa powodując zaburzenia w strukturze molekularnej ośrodka może pobudzić, w zależności od użytej częstotliwości, ruchy dużych elementów głównych łańcuchów polimerów, ruchy małych elementów oraz grup bocznych łańcucha lub ruchy grup atomów w rozgałęzieniach. Zjawiska te znajdują odzwierciedlenie w tłumieniu i prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w badanym ośrodku. Tak więc np. przejście ze stanu szklistego w stan sprężysty charakteryzuje się spadkiem prędkości w funkcji temperatury natomiast proces krystalizacji powoduje znaczny wzrost prędkości.

Zmianom tym towarzyszą również zmiany tłumienia związane ze stratami zachodzącymi między kinetyczną i potencjalną energią przekazywania ruchu drgającego cząsteczek ośrodka. Za miarę tłumienia, a więc zmniejszenia się natężenia fali w funkcji odległości przyjmowany jest współczynnik tłumienia γ , który opisuje względną zmianę natężenia fali, przypadającą na jednostkę długości zgodnie z zależnością:

$$I_l = I_0 e^{-\gamma l}$$

gdzie I_l i I_0 oznacza natężenie fali w odległości l i $l = 0$ odpowiednio.

Zwykle ze względów pomiarowych mamy do czynienia z naprężeniem /ciśnieniem/ fali odpowiednio σ_l i σ_0 i wtedy po-

wyższy związek ma postać:

$$\sigma_1 = \sigma_0 e^{-\alpha l}$$

przy czym współczynnik tłumienia naprężenia /ciśnienia/ związany jest ze współczynnikiem tłumienia natężenia γ zależnością:

$$\alpha = \frac{1}{2} \gamma.$$

Współczynnik tłumienia jest wielkością zależną od rodzaju ośrodka a ponadto zależy od częstotliwości. Dla ośrodków stałych zależność współczynnika tłumienia od częstotliwości α/f jest liniowa, o ile ośrodek nie zawiera niejednorodności tego samego rzędu co długość rozchodzącej się w nim fali. Odstępstwa od zależności liniowej w polimerach mogą być spowodowane procesami relaksacyjnymi, które w pewnym zakresie częstotliwości mogą absorbować większą energię drgań. Dla częstotliwości dostatecznie wysokich w ośrodkach niejednorodnych /ciała polikrystaliczne/ współczynnik tłumienia rośnie w przybliżeniu proporcjonalnie do czwartej potęgi częstotliwości.

Wymiarem współczynnika tłumienia α jest cm^{-1} /czyli tzw. N-eper/cm/ określony równaniem:

$$\alpha \text{ [Nep/cm]} = \frac{1}{\Delta l} \ln \frac{A_1}{A_2}$$

Znacznie częściej natomiast w użyciu jest jednostka mniejsza zwana decybelem /cm, określana równaniem:

$$\alpha \text{ [db/cm]} = \frac{20}{\Delta l} \lg \frac{A_1}{A_2}$$

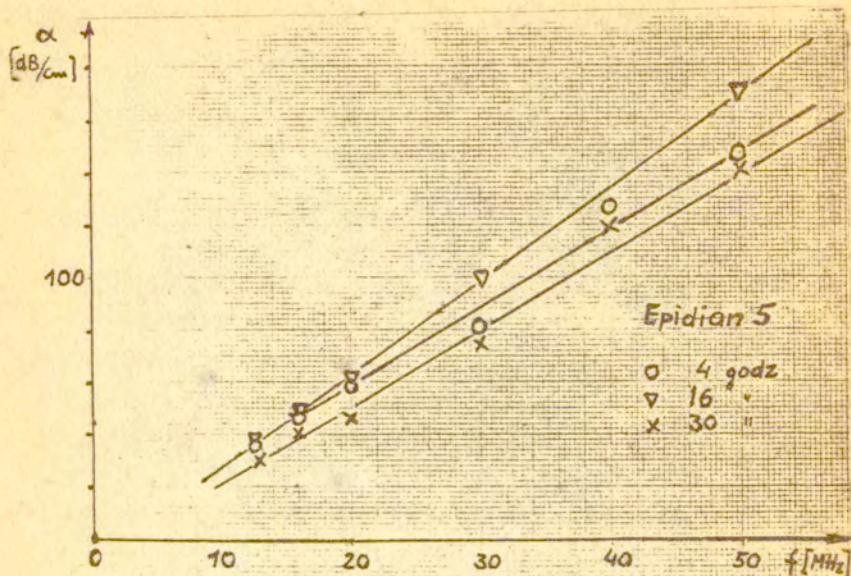
gdzie A i A_2 są amplitudami składowej zmiennej ciśnienia

/naprężenia/ fali na początku i końcu badanego odcinka 1, określane na ekranie lampy oscyloskopowej.

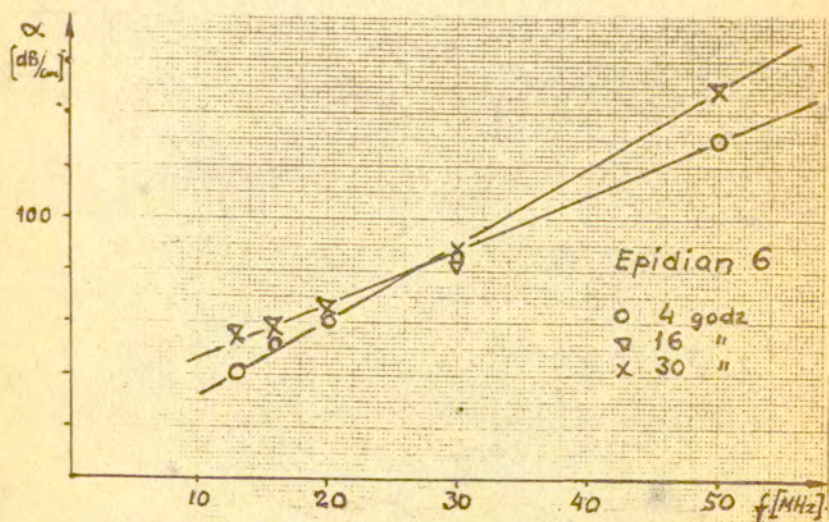
Do pomiaru tłumienia próbek Epidianu 5, Epidianu 6 i Aralditu F, których warunki przygotowywania i starzenia określone zostały w punkcie 2, Użyto metody impulsów przepuszczanych przez badany materiał o dwu różnych grubościach zanurzony w wodzie. Różnica w grubości między próbkami wynosiła ok. 1 mm., ze względu na wyjątkowo duże tłumienie żywic. Pomiaru wykonano na zestawie US-6 /opracowanie IPPT-PAN/ w zakresie częstotliwości od 13 MHz do 50 MHz. Błąd pomiaru tłumienia oceniono na ok. 10%. Wartości tłumienia dla poszczególnych próbek podano w tabeli 7.

Tabela 7

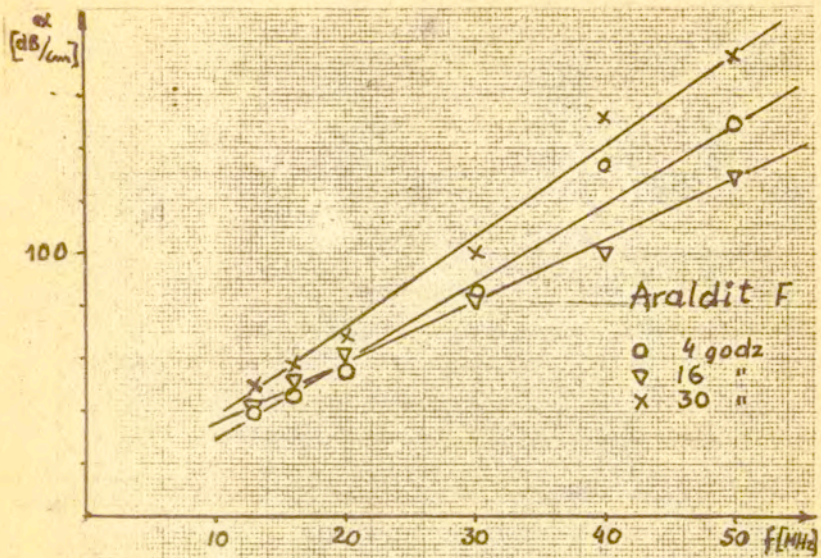
Próbka	Czas utwardzenia	Δl /mm/	Tłumienie/ ^{dB} /cm/ dla częstotliwości /MHz/					
			13	16	20	30	40	50
E5	4	1,0	39,7	45,6	59,5	79,4	129	149
	16	0,985	43,6	51,0	61,0	101,5	162,4	172,5
	30	1,058	36,0	42,5	47,2	75,6	123,0	142,
E6	4	1,08	37	46,2	55,5	74,0	120,3	129,6
	16	0,93	43	53,7	64,5	86,0	139,7	150,5
	30	1,035	42,5	48,3	57,9	86,9	135,2	154,5
Ar. "F"	4	1,04	42,3	48	57,6	86,5	134,6	153,8
	16	0,91	44	55	66,2	88	99	131,8
	30	1,0	49,7	59,7	69,6	99,2	159	179,0



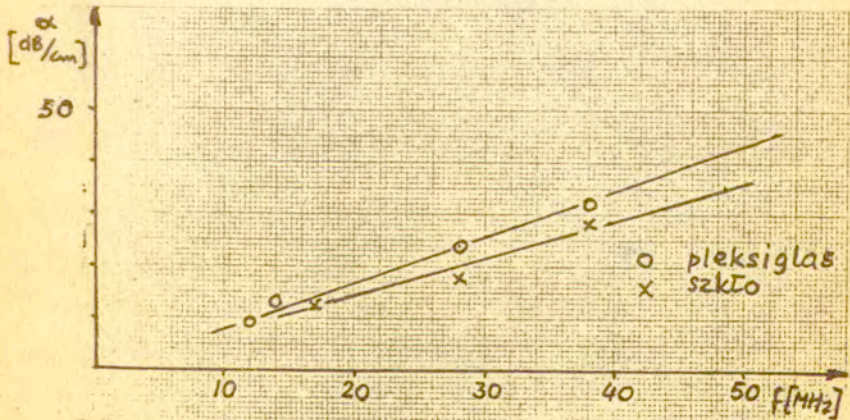
Rys.13 Zmiana tłumienia drgań ultradźwiękowych w funkcji częstotliwości w Epidianie 5.



Rys.14 Zmiana tłumienia drgań ultradźwiękowych w funkcji częstotliwości w Epidianie 6.



Rys.15 Zmiana tłumienia drgań ultradźwiękowych w funkcji częstotliwości w Araldicie F.



Rys.16 Zmiana tłumienia drgań ultradźwiękowych w funkcji częstotliwości w szkło i pleksiglasie.

Zmiany tłumienia w funkcji częstotliwości w badanych próbkach przedstawiono na rys.13, 14 i 15, Widzimy, że dla wszystkich próbek, niezależnie od czasu ich utwardzania zależność tłumienia od częstotliwości jest liniowa. Tłumienie /strata energii/ w badanych materiałach jest jednak dość znaczne. Dla porównania wykonano pomiary tłumienia w polimektakrylanie metylu /plexiglas/ oraz szkłe. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.16.

Widzimy, że zastosowana metoda nie pozwala odróżnić utwardzonych żywic między sobą, gdyż różnice te mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. Wspólną natomiast cechą wszystkich próbek jest znaczne ich tłumienia około czterokrotnie większe niż dla szkła.

Zasadniczą wielkością, która odróżniała próbki przygotowane w trzech grupach z materiału wyjściowego Epidian 5, Epidian 6 i Araldit "F" był czas utwardzania próbek w temperaturze 130^oC. Przeprowadzone pomiary nie uchwyciły tych różnic. Wydaje się że po 4-ch godzinach materiał był już ostatecznie utwardzony stąd brak różnic w tłumieniu dla próbek o dłuższym utwardzaniu.

Powyższy wniosek potwierdzałyby pomiary kinetyki procesu utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 5 w połączeniu z utwardzaczem trójetylenoczeroaminą /TECZA/ [5]. Metoda pomiaru polegała na określeniu wpływu utwardzanej żywicy na propagację drgań skrętnych w falowodzie akustycznym, zanurzonem w tej żywicy. Rozchodzące się drgania wytwarzały w ośrodku naprężania ścinające. W ten sposób stopień odpromieniowania drgań z falowodu był zależny od tworzącej się w czasie utwardzania struktury poprzecznej w żywicy. Na odcinku falowodu umieszczonego w żywicy oprócz tłumienia następowało przesunięcie fazy drgań, które rejestrowano metodą interfero-

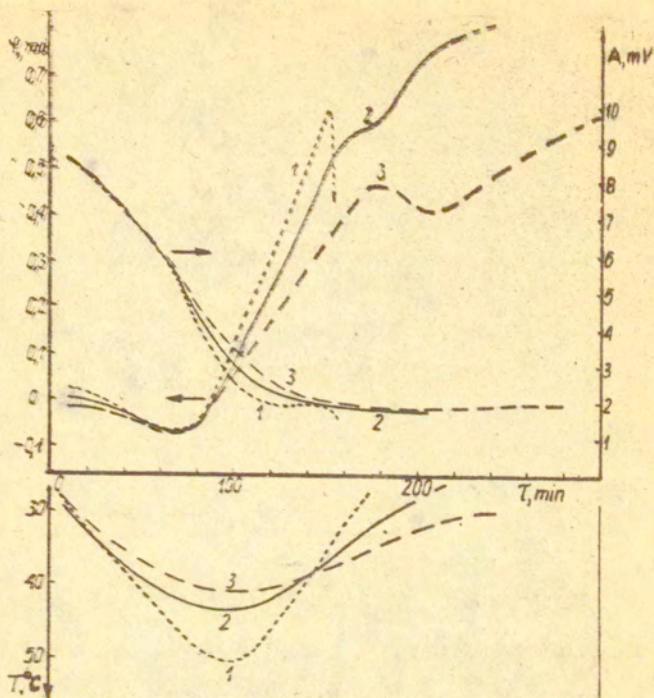
metryczną.

Pomiar tych dwu wielkości tj. zmiany tłumienia α i zmiany przesunięcia fazy φ w żywicy w stosunku do powietrza /tj. falowodu nieobciążonego/ pozwala określić wpływ badanej żywicy na falowód w postaci wnoszonej mechanicznej impedancji ścinania, która ma odniesienie do modułu dynamicznego i modułu strat [6].

Pomiar przeprowadzono na Epidianie 5 przy trzech stosunkach utwardzacza TECZA a mianowicie 8 : 1, 10:1 i 12:1. Objętość próbki pomiarowej wynosiła ok. 5 cm³. W czasie utwardzania oprócz zmiany amplitudy sygnału /A/ i przesunięcia fazy drgań sygnału / φ / określano również temperaturę utwardzanej żywicy /T/. Krzywa zmian temperatury stanowiła odniesienie dla krzywych otrzymanych z pomiarów ultradźwiękowych.

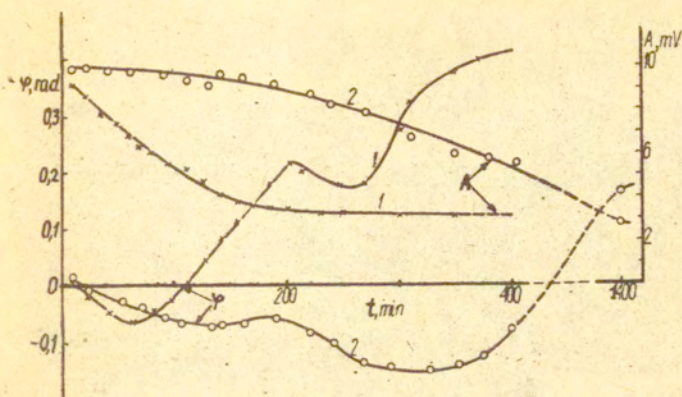
Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.17. Widzimy, że z chwilą zainicjowania polireakcji /t = 0/ szybko zmniejsza się amplituda sygnału A wskutek wzrostu długości łańcucha żywicy, a więc także wzrostu lepkości. Charakter przebiegu jest prawie jednakowy przy wszystkich trzech stosunkach E5:TECZA. W tym etapie reakcji przesunięcie fazy zmienia się nieznacznie. W drugim etapie reakcji, po ok. 70 min., następuje szybki wzrost przesunięcia fazy drgań sygnału, co wiąże się najprawdopodobniej z łączeniem się liniowych elementów łańcucha w trójwymiarowe struktury sieciowe. Szybkość zmian fazy drgań zależy tu od stosunku składników. Przy bardzo szybkim wzroście powstające naprężenie wewnętrzne powodują defekty w strukturze twardniejącego polimeru uniemożliwiając dalszy pomiar /próbka 1/.

Cały proces utwardzania w temperaturze pokojowej trwa więc ok. 5 godzin. Prawdopodobnie w temperaturze 130°C mimo użycia innego utwardzacza proces ten również nie trwa dłużej. Stąd brak zróżnicowania poszczególnych próbek na rysunkach 13, 14 i 15.

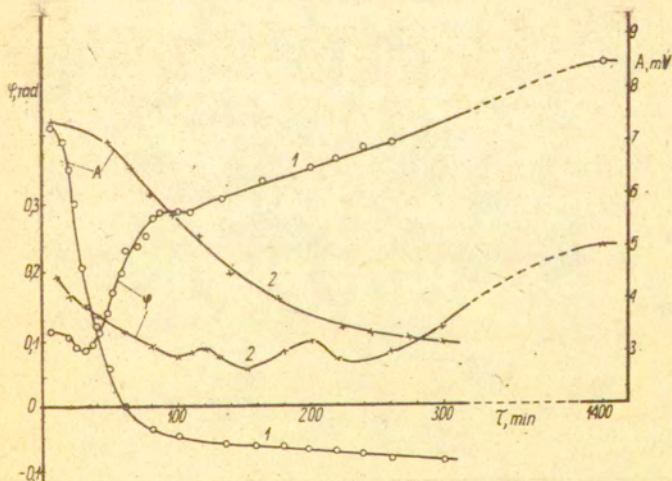


Rys.17 Zmiany amplitudy A , przesunięcia fazy drgań φ i temperatury próbki T w zależności od postępu utwardzania żywicy Epidian 5 utwardzaczem TECZA przy trzech stosunkach E5:TECZA; 1 - 8:1, 2 - 10:1 3 - 12:1.

Charakter tych przebiegów zmienia się jednak wyraźnie jeżeli do żywicy dodać rozpuszczalnika /styrenu lub toluenu/ /rys. 18/ również w przypadku gdy zamiast utwardzacza TECZA zastosowano oksym acetonu lub o-chloroanilinę /rys.19/. W czasie pomiaru stosowano tu stabilizację temperatury badanych próbek. Widzimy, że w obu przypadkach rozpuszczalnik zmniejsza wzrost przesunięcia fazy drgań w czasie żelowania, co sugerowałoby ograniczenia w tworzeniu się struktur sieciowych w utwardzonej żywicy.



Rys. 18 Zmiany amplitudy /A/ i przesunięcia fazy drgań /φ/ żywicy Epidian 5 z utwardzaczem TECZA przy użyciu rozpuszczalnika /styren/ i bez rozpuszczalnika; w temperaturze $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$.
Stosunek E5:styren:TECZA: 1 - 12:0:1; 2 - 20:6:3.



Rys. 19 Zmiany amplitudy /A/ i przesunięcia fazy drgań /φ/ żywicy Epidian 5 utwardzanej oksyem acetonu; z użyciem rozpuszczalnika /styren/ i bez rozpuszczalnika, w temperaturze $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

6. Interpretacja wyników i wnioski

- Przeprowadzone pomiary dielektryczne w paśmie częstotliwości do 100 MHz wykazały, że charakterystyczne widma relaksacji /występowanie maksimum/ odpowiadające polaryzacji dipolowo-segmentowej dla żywic utwardzonych można zaobserwować poniżej temperatury -20°C , mierząc dielektryczne właściwości żywicy.
- Występowanie charakterystycznych widm relaksacyjnych poniżej temperatury -20°C , ze względów technicznych, nie udało się potwierdzić pomiarami strat w propagacji fali ultradźwiękowej.
- Przeprowadzone pomiary zarówno dielektryczne jak i ultradźwiękowe nie wykazały wyraźnych różnic między badanymi próbkami żywic utwardzanych w temperaturze 130°C w czasie od 3 do 30 godzin.
- Różnic tych nie stwierdzono również w badaniach widma emisyjnego w podczerwieni.
- Ciągły pomiar kinetyki procesu utwardzania żywicy przeprowadzony na drodze ultradźwiękowej wykazał, że proces ten w temperaturze pokojowej przebiega na tyle szybko, że po czasie 4 godz. mogą już nie występować różnice między próbkami.
- Wyraźne zwolnienie procesu utwardzania żywicy następuje po dodaniu do niej rozpuszczalnika /styrenu/.
- W dalszych badaniach, ze względu na trudności techniczne konfrontacji wyników dielektrycznych i ultradźwiękowych w próbkach z żywicy utwardzonej należałoby zwrócić większą uwagę na pomiary zakresów relaksacji epidianu w fazie ciekłej.

Literatura przedmiotu

- [1] MICHAJŁOW G.P. "Untersuchung der Molekularen Relaxation in Polymeren mittels des dielektrischen Verfahrens"
Untersuchung der Molekularen Relaxation in Polymeren, Leipzig 1960 r.
- [2] SŁOWIKOWSKI J., GRABOWSKA A., PIOTROWSKA E. -
Zmiany częstotliwości relaksacyjnej żywicy epoksydowych w czasie procesu ich utwardzania.
Prace Instytutu Elektrotechniki 1974 r.
- [3] MICHAJŁOW T., LEWICKAJA C. - "Dielektryczeskije charakterystyki epoksidanych smoł" - NAUKA - 1967
- [4] JANOWSKI A., DĄBSKA A., RZESZOTARSKA J., Badanie polimerów metodami widm w podczerwieni i jądrowego rezonansu magnetycznego.
Materiały seminarium naukowo-technicznego p.t. "Zastosowanie polimerów w elektrotechnice i elektronice" Jabłonna - Warszawa 1977 str. 96 ÷ 120.
- /5/ PŁOWIEC R., Ultradźwiękowe pomiary kinetyki procesu utwardzania żywicy epoksydowej. Polimery 12, 1973, 620 - 623.
- /6/ PŁOWIEC R., Method of Measurements of Viscoelastic Properties in High Viscosity Liquids at Ultrasonic Frequencies. Proceeding of Vibration Problems. 13, 1 /1972/ 91 - 98.
- /7/ Ekspertyza Nr 328/16/78. Izba Rzeczoznawców SEP.