

Ryszard Pilawka

Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

e-mail: pilawka@ps.pl

Otrzymano (Received) 06.03.2007

KLEJE EPOKSYDOWE Z NANONAPEŁNIACZAMI

Badano kompozycje i kleje epoksydowe (jako żywicy użyto Epidianu 6, produkt Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie) utwardzane produktem aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (PET/TEA). Jako nanonapełniacze stosowano: Organobentonit, produkt Zakładów Górniczo-Metalowych Zębice S.A w Starachowicach, oraz Nanofil 5, produkt firmy Süd-Chemie. Nanonapełniacze dyspergowano przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy przez 20, 35, 50 i 65 minut. Do kompozytów wprowadzano 5 części wagowych nanonapełniaczy i 28,8 g środka sieciującego E6/PET/TEA 4 oraz utwardzacz PET/TEA w trzech udziałach wagowych 28,8 g (E6/PET/TEA 4), 19,2 g (E6/PET/TEA 6) oraz 14,4 g (E6/PET/TEA 8) na 100 g żywicy. Badano przebieg procesu sieciowania oraz określano właściwości wytrzymałości na ścinanie opisywanych materiałów epoksydowych w temperaturze pokojowej oraz po upływie miesiąca i 3 miesięcy.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, kleje epoksydowe, nanonapełniacze, wytrzymałość na ścinanie

EPOXY ADHESIVES WITH NANOFILLERS

The epoxy compositions and composites hardened with the product of chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) with triethanolamine have been investigated. Epoxy resin used was Epidian 6 (product of Chemical Works "Organika Sarzyna" in Nowa Sarzyna) and as nanofillers were applied Organobentonite, product of ZG-M "Zębice" S.A., Starachowice and Nanofil 5, product of Süd-Chemie. The nanofillers were introduced to the compositions in amounts 5 g per 100 g of the epoxy resin. The hardeners were applied in three weight ratios: 28.8 g (E6/PET/TEA 4), 19.2 g (E6/PET/TEA 6) and 14.4 g (E6/PET/TEA 8) per 100 g of the resin. The times of dispergation of nanofillers were 20, 35, 50 and 65 minutes. Crosslinking process and shear strength of the adhesives have been investigated at room temperature after one and three months. The addition of 5% and different times of dispergation does not influence crosslinking process significantly. The epoxy composites with nanofillers have been considerably bigger shear strength than unfilled systems. Introduction of the Organobentonite and Nanofil 5 and longest time of dispergation unexpended does not improve these properties on insufficient dispersion of the nanofillers.

Keywords: epoxy resin, epoxy adhesives, nanofillers, shear strength

WPROWADZENIE

W artykule przedstawiono wykorzystanie opracowanego w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej środka sieciującego żywicy epoksydowe, otrzymanego na drodze degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu). Prezentowana praca jest kontynuacją badań prowadzonych od kilku lat, polegających na wykorzystaniu produktu powstałego w wyniku degradacji PET trietanolaminą jako czynnika sieciującego żywicy epoksydowe oraz zastosowaniu otrzymanych kompozycji epoksydowych jako klejów do metali, głównie aluminium. Obok cech wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu oraz właściwości adhezyjnych, od takich materiałów wymaga się też zadowalającej odporności na pęknięcie i udarność. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół są dość kruche i odznaczają

się małą odpornością na pęknięcie. Stąd też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów termoplastycznych [2]. Kompozycje epoksydowe utwardzane produktem degradacji PET trietanolaminą odznaczają się korzystnymi właściwościami technologicznymi [1, 3, 4] z uwagi na to, że aminoestrowy utwardzacz pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego materiał epoksydowy [1, 4]. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nienapełnionych oraz napełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA [5] oraz dużą wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych [6], szczególnie z udziałem nanonapełniaczy [7]. Ponadto zbadano wpływ upływu czasu na wartości wytrzymałości na ścinanie otrzymanych łączy klejowych.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Badane kompozycje epoksydowe otrzymywano z żywicy Epidian 6 (o liczbie epoksydowej 0,52 mola/100 g i lepkości 10÷15 Pa·s w temp. 25°C). Utwardzacz (PET/TEA) został otrzymany na drodze aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (TEA) (przy stosunku molowym 1:2 i cechował się lepkością 40 Pa·s w temperaturze 40°C) [1].

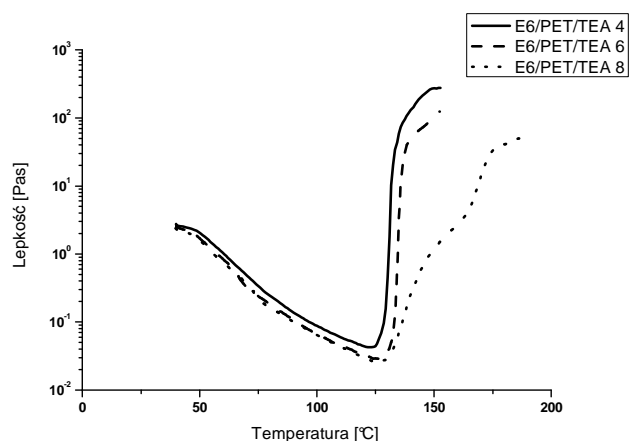
Do kompozycji epoksydowej dodawano Organobentonitu oraz Nanofilu (dyspergowanych w ciągu 20, 35, 50 i 65 minut w kompozycji epoksydowej przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy) w ilości 5 g przypadających na 100 g żywicy. Ponadto do kompozycji klejowych dodawano środka dystansującego o średniej średnicy ziarna 0,09 mm. Kleje epoksydowe nanoszone były na podłoże aluminiowe, obciążane siłą 173 N, utwardzane w temp. 140°C przez 2 godziny, a następnie dotwardzane dodatkowo przez kolejne 2 h w 140°C.

Podłoże sklepane stanowiły płytki aluminiowe typu duraluminium PA6 (przygotowanie powierzchni przeprowadzono zgodnie z normą PN-69/C-89300). Badania wytrzymałości spoiny klejowej na ścinanie zostały wykonane zgodnie z normą PN-ISO 4587 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron model 4206 firmy Instron Corporation z prędkością ścinania 5 mm/min.

Badania lepkości układów epoksydowych oraz przebieg procesu sieciowania przeprowadzono z użyciem reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 25 mm, grubość szczeliny 1 mm, gradient temperatury 5°/min.

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Charakteryzację kompozycji/klejów epoksydowych rozpoczęto od badania procesu sieciowania układów przy użyciu reometru ARES. Na rysunku 1 zostały pokazane krzywe reologiczne dla kompozycji utwardzanych produktem PET/TEA bez napełniacza.

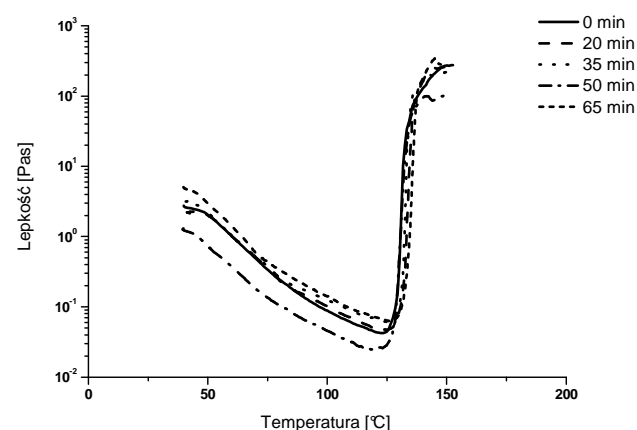


Rys. 1. Krzywe reologiczne procesu sieciowania kompozycji E6/PET/TEA z różnymi zawartościami środka sieciującego

Fig. 1. The reometric curves of the crosslinking process for compositions of E6/PET/TEA with different content of curing agent

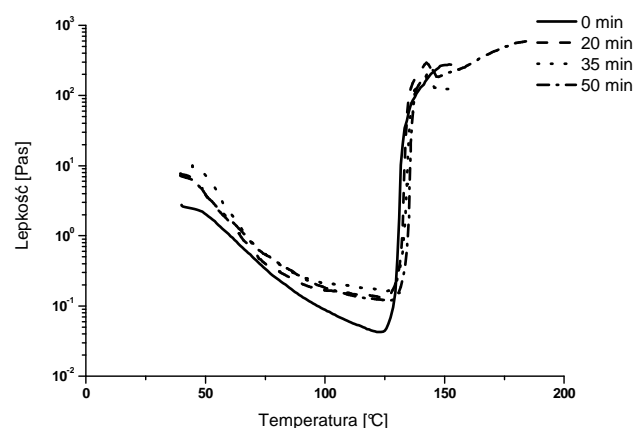
Porównując przebieg krzywych reologicznych, można stwierdzić, że każda kompozycja E6/PET/TEA niezależnie od ilości użytego utwardzacza wykazuje gwałtowny wzrost lepkości przy ok. 125°C, co świadczy o rozpoczęciu procesu żelowania. Jednak w przypadku kompozycji o najmniejszym udziale utwardzacza E6/PET/TEA 8 znacząco wydłuża się czas sieciowania. Uzyskane wyniki obrazują, że istotną zaletą utwardzacza jest możliwość stosowania go w szerokim zakresie wagowym (tzn. od 14,4 do 28,8 g na 100 g żywicy Epidian 6), co pozwala regulować elastyczność spoiny oraz czas życia i żelowania kompozycji.

W następnej kolejności przeprowadzono badania reometryczne procesu sieciowania kompozycji E6/PET/TEA 4 napełnionych nanonapełniaczem Organobentonit (rys. 2) oraz Nanofil 5 (rys. 3).



Rys. 2. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji E6/PET/TEA 4 z 5% wag. Organobentonitu po różnym czasie dyspergowania

Fig. 2. The reometric curves of the crosslinking process for compositions of E6/PET/TEA 4 with 5 wt. % of the Organobentonite with different time of dispersion



Rys. 3. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji E6/PET/TEA 4 z 5% wag. Nanofilu 5 po różnym czasie dyspergowania

Fig. 3. The reometric curves of the crosslinking process for compositions of E6/PET/TEA 4 with 5 wt. % of the Nanofil 5 with different time of dispersion

Wydłużenie czasu dyspergowania kompozycji z Organobentonitem oraz Nanofilem 5 nie wpływa w istotny

sposób na przebieg procesu sieciowania, a szczególnie na początek tego procesu. Przebiegi krzywych reometrycznych dla opisywanych wyżej kompozycji klejowych są zbliżone. W temperaturze ok. 125°C następuje gwałtowny wzrost lepkości. Jedyne co można zauważyć, to nieznacznie większe wartości minimalnej lepkości dla kompozycji zawierających Nanofil 5.

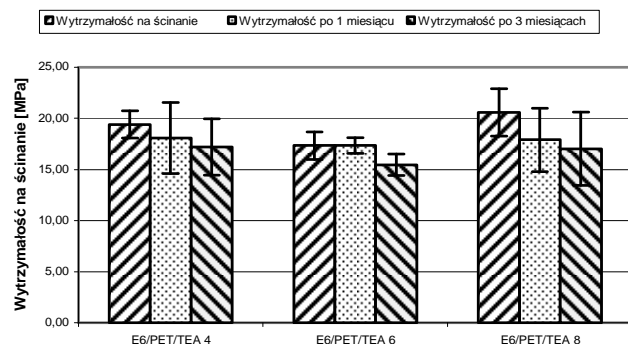
BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCINANIE KLEJÓW EPOKSYDOWYCH

W tabeli 1 oraz na rysunku 4 zestawiono wartości wytrzymałości na ścinanie klejów epoksydowych bez nanonapełniaczy bezpośrednio po otrzymaniu łączy klejowych oraz po miesiącu i 3 miesiącach.

TABELA 1. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych o różnej zawartości utwardzacza bezpośrednio po otrzymaniu łączy klejowych oraz po 1 i 3 miesiącach

TABLE 1. Shear strength of epoxy adhesives with different content of hardener after obtained of metal joints and 1 and 3 months

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na ścinanie MPa	Wytrzymałość po miesiącu MPa	Wytrzymałość po 3 miesiącach MPa
E6/PET/TEA 4	19,42 ±1,34	18,08 ±3,49	17,23 ±2,76
E6/PET/TEA 6	17,35 ±1,35	17,36 ±0,76	15,47 ±1,04
E6/PET/TEA 8	20,59 ±2,32	17,91 ±3,10	17,03 ±3,58



Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych o różnej zawartości utwardzacza po otrzymaniu łączy klejowych oraz po 1 i 3 miesiącach

Fig. 4. Shear strength of epoxy adhesives with different content of hardener after obtained of metal joints and 1 and 3 months

Porównując wartości wytrzymałości na ścinanie klejów bez nanonapełniaczy, stwierdza się, że wytrzymałość nienapełnionych kompozycji klejowych typu E6/PET/TEA zwiększa się ze wzrostem udziału utwardzacza, natomiast wytrzymałość omawianych kompozycji maleje wraz z upływem czasu.

Następnie wyznaczono wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych (po otrzymaniu łączy, po upływie 1 i 3 miesięcy) z nanonapełniaczami dyspergowanymi w żywicy epoksydowej przy użyciu sondy ultra-

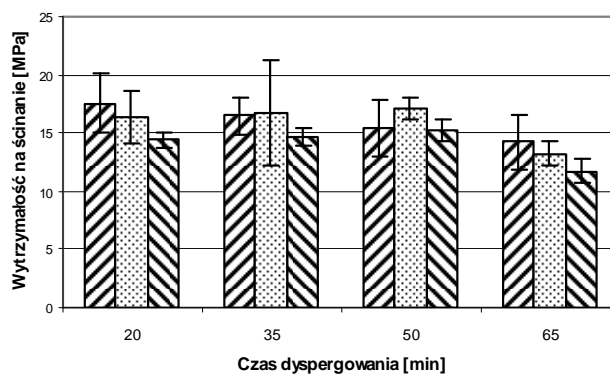
dźwiękowej przy różnych czasach dyspergowania. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2 oraz na rysunkach 5 i 6.

TABELA 2. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych E6/PET/TEA 4 z nanonapełniaczami (5% wag.) o różnym czasie dyspergowania bezpośrednio po otrzymaniu łączy klejowych oraz po 1 i 3 miesiącach

TABLE 2. Shear strength of epoxy adhesives E6/PET/TEA 4 with nanofillers (5 wt. %) with different time of dispersion after obtained of metal joints and 1 and 3 months

Napełniacz	Czas dyspergowania min	Wytrzymałość na ścinanie MPa	Wytrzymałość po miesiącu MPa	Wytrzymałość po 3 miesiącach MPa
Organobentonit	20	17,53 ±2,50	16,39 ±2,25	14,41 ±0,60
Organobentonit	35	16,47 ±1,59	16,69 ±4,53	14,61 ±0,79
Organobentonit	50	15,48 ±2,45	17,13 ±1,00	15,20 ±0,93
Organobentonit	65	14,21 ±2,29	13,24 ±1,05	11,69 ±1,02
Nanofil 5	20	18,42 ±1,10	16,91 ±2,22	18,31 ±2,72
Nanofil 5	35	18,54 ±1,69	18,91 ±2,28	18,18 ±2,26
Nanofil 5	50	19,01 ±1,42	18,35 ±0,79	18,05 ±1,33
Nanofil 5	65	19,28 ±1,13	18,08 ±0,90	16,89 ±1,00

■ Wytrzymałość na ścinanie ■ Wytrzymałość po 1 miesiącu ■ Wytrzymałość po 3 miesiącach

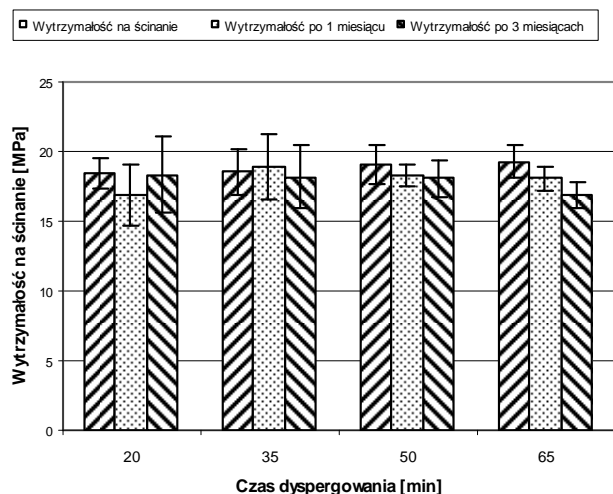


Rys. 5. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych E6/PET/TEA 4 z Organobentonitem (5% wag.) o różnym czasie dyspergowania bezpośrednio po otrzymaniu łączy klejowych oraz po 1 i 3 miesiącach

Fig. 5. Shear strength of epoxy adhesives E6/PET/TEA 4 with Organobentonite (5 wt. %) with different time of dispersion after obtained of metal joints and 1 and 3 months

Wyższą wytrzymałością na ścinanie charakteryzują kompozycje, w których czas dyspergowania nanonapełniacza jest krótszy. Można również stwierdzić, że wytrzymałość kleju epoksydowego z Organobentonitem maleje wraz z upływem czasu.

Czas rozpraszania nanonapełniacza Nanofil 5 nie wpływa w znaczący sposób na wytrzymałość łączy klejowych, uzyskane wartości mieszczą się w przedziale od 17 do 19 MPa. Można również zauważyć niewielkie obniżenie wytrzymałości łączy klejowych wraz z upływem czasu (wytrzymałość w nieznaczny sposób zmalała po upływie trzech miesięcy).



Rys. 6. Wytrzymałość na ścinanie klejów epoksydowych E6/PET/TEA 4 z Nanofilem 5 (5% wag.) o różnym czasie dyspergowania bezpośrednio po otrzymaniu łączy klejowych oraz po 1 i 3 miesiącach

Fig. 6. Shear strength of epoxy adhesives E6/PET/TEA 4 with Nanofil 5 (5 wt. %) with different time of dispersion after obtained of metal joints and 1 and 3 months

Porównując wyniki badań wytrzymałości na ścinanie, można stwierdzić, że wytrzymałość na ścinanie wykonanych łączy klejowych maleje wraz z upływem czasu w przypadku Organobentonitu, natomiast w mniejszym stopniu dla klejów z nanonapełniaczem Nanofil 5.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wyników można sformułować następujące wnioski: (i)

badania reologiczne procesu sieciowania wykazały, iż proces sieciowania dla wszystkich kompozycji klejowych rozpoczyna się w temperaturze ok. 125°C; (ii) wprowadzenie nanonapełniacza do kompozycji klejowej nie wpływa w istotny sposób na przebieg procesu sieciowania; (iii) badania wytrzymałości na ścinanie wykazały, że wytrzymałość wszystkich wykonanych kompozycji klejowych maleje wraz z upływem czasu, przy czym w przypadku Organobentonitu tendencja jest bardziej wyraźna; (iv) wydłużenie czasu dyspergowania nanonapełniacza nie wpływa znacząco na uzyskaną wartość wytrzymałości; (v) otrzymane kompozycje klejowe odznaczają się znacznie większą wytrzymałością na ścinanie w porównaniu z większością gotowych klejów dostępnych w handlu detalicznym.

LITERATURA

- [1] Aminoglikoliza odpadowego PET i zastosowanie produktów, praca zbiorowa pod redakcją T. Spychaj, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003.
- [2] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT, Warszawa 2002.
- [3] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., Adhesion 2000, 44, (4), 35.
- [4] Fabrycy E., Spychaj T., Pilawka R., Polym. Recycl. 2001, 6, 49.
- [5] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 149.
- [6] Pilawka R., Spychaj T., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 33.
- [7] Pilawka R., Kompozyty (Composites) 2005, 5, 29.