

Ryszard Pilawka¹, Tadeusz Spychaj²

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

KLEJE EPOKSYDOWE Z NANOCZĄSTKAMI DO ŁĄCZENIA METALI

Badano kompozycje klejowe epoksydowe (jako żywicy użyto Epidianu 6, produkt Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie) utwardzane produktem aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (PET/TEA). Jako napelniacze stosowano modyfikowane (silanizowane) krzemionki Silbond EST: W12 i 800 (różniące się średnią wielkością ziarna), produkty firmy Quarzwerke (Frechen, Niemcy), oraz nanonapelniacz: Organobentonit, produkt Zakładów Górniczo-Metalowych „Zębice” S.A., Starachowice. Do kompozytów wprowadzano 5 części wagowych napelniaczy na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Utwardzacz PET/TEA stosowano w różnych udziałach wagowych od 10 do ok. 30 g na 100 g żywicy. Badano przebieg procesu sieciowania oraz wytrzymałości spoin klejowych w temperaturze pokojowej. Dodatkowo dokonano oceny porównawczej układów epoksydowych sieciowanych za pomocą przemysłowego utwardzacza Z-1, produktu Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie (trietylenetetramina).

Słowa kluczowe: kleje epoksydowe, krzemionka, Organobentonit, produkt solwolizy PET jako utwardzacz żywic epoksydowych

EPOXY ADHESIVES WITH NANOFILLERS FOR METAL BONDING

The epoxy adhesive compositions 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 fillers were applied modified silicas, products of Quarzwerke (Frechen, Germany), and nanofiller: Organobentonite, product of ZG-M „Zebice” S.A., Starachowice. The fillers were introduced to the compositions in amounts 5 g per 100 g of the epoxy resin. The hardeners were applied in different weight ratios since 10 to ca. 30 g per 100 g of the resin. Crosslinking process and mechanical properties of the adhesive joints have been investigated at room temperature. For comparison epoxy systems hardened with Z-1 hardener (triethylenetetramine) were evaluated. Figures 1 and 3 present rheometric curves measured during crosslinking process of the epoxy compositions without (Fig. 1) and with the fillers (Fig. 3). Addition of 5 wt. % of the fillers (Fig. 3) does not influence crosslinking process significantly. However, introduction of the nanofiller (Organobentonite) causes extension of the gelation time in comparison with the same parameter for other investigated systems. Figures 2 and 4 show the shear strength of the unfilled adhesive joints hardened with PET/TEA and Z-1 (Fig. 2) and with the fillers (Fig. 4). The adhesive compositions hardened with the product of PET chemical degradation exhibit considerably larger values of the shear strength than that hardened with the industrial hardener Z 1. Particularly high values of the strength have been found for the adhesive containing ca. 14 g PET/TEA per 100 g of resin and 5 wt. % of Organobentonite.

Key words: epoxy adhesives, silica, Organobentonite, aluminium joints, PET solvolysate as epoxy hardener

WPROWADZENIE

Kleje epoksydowe zalicza się do klejów reaktywnych, wykazują doskonałe właściwości, szczególnie w przypadku łączenia metali (głównie aluminium). Dodanie modyfikowanych krzemionek poprawia adhezję kleju do podłoża, a wprowadzenie modyfikowanego bentonitu powinno prowadzić do dodatkowego wzmocnienia matrycy żywicy epoksydowej. Obok cech wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu oraz właściwości adhezyjnych, od takich materiałów wymaga się też zadowalającej odporności na pękanie i udużności. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół są dość kruche i odznaczają się małą odpornością na pękanie. Stąd też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczków lub modyfikatorów termoplastycznych. Kompozycje epoksydowe utwardza-

ne produktem degradacji PET trietanolaminą odznaczają się korzystnymi właściwościami technologicznymi z uwagi na to, że aminoestrowy utwardzacz pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego materiał epoksydowy. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nienapełnionych oraz napełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA oraz dużą wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Badane kompozycje klejowe otrzymywano z żywicy Epidian 6 (o liczbie epoksydowej 0,52 mola/100 g i lepkości 10÷15 Pa · s w temp. 25°C). Utwardzacz został otrzymany na drodze aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (przy stosunku molowym

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

1:2 i cechował się lepkością $36 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ w temperaturze 40°C [1].

Do kompozycji epoksydowej dodawano napełniacza, tj. silanizowanej krzemionki Silbond 800 EST (o wielkości ziarna głównej frakcji $3 \mu\text{m}$) oraz Silbond W12 EST (o wielkości ziarna głównej frakcji $16 \mu\text{m}$) lub Organobentonit (dyspergowany w kompozycji epoksydowej przy użyciu sondy ultradźwiękowej UP 200S firmy Hielscher GmbH, Niemcy). Sporządzone zostały również próbki porównawcze kompozycji Epidian 6 sieciowanej utwardzaczem Z-1, bez napełniaczy oraz z dodatkiem napełniaczy. Skład nienapełnionych kompozycji epoksydowych przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Skład badanych kompozycji klejowych
TABLE 1. Composition of the investigated adhesives

Symbol kompozycji	Ilość utwardzacza na 100 g żywicy Epidian 6
E6/Z-1	13,0
E6/PET/TEA-8*	14,4
E6/PET/TEA-7	16,5
E6/PET/TEA-6	19,2
E6/PET/TEA-5	23,0
E6/PET/TEA-4	28,8

* cyfra przy symbolu oznacza stosunek liczby grup epoksydowych do 1 atomu N w utwardzaczu

Składniki kompozycji epoksydowych były homogenizowane mechanicznie. Kompozycje klejowe zawierały ponadto 2% wag. piasku rzecznoego o ziarnistości $0,09 \text{ mm}$ jako środka dystansującego.

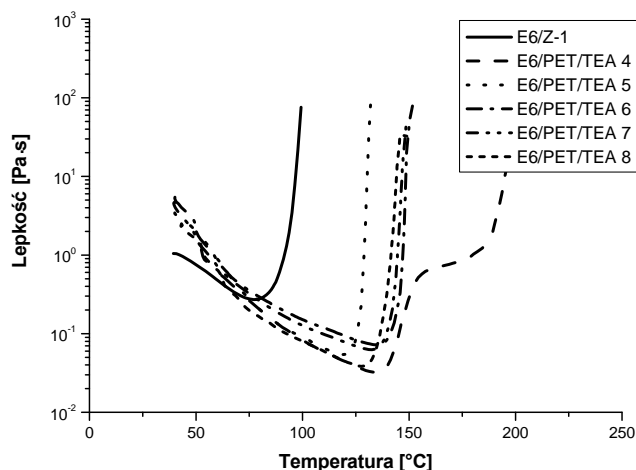
Badania lepkości układów epoksydowych oraz przebieg procesu sieciowania przeprowadzono z użyciem reometru ARES firmy Rheometric Scientific: średnica płytek 50 mm , grubość szczeliny 1 mm , gradient temperatury $5^\circ/\text{min}$.

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 . Porównawcza kompozycja z utwardzaczem Z-1 była utwardzana w temp. pokojowej przez 24 godziny, a następnie dotwardzana dodatkowo przez 2 h w 140°C . Podłoże sklejące 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 $5 \text{ mm}/\text{min}$.

NIENAPEŁNIONE KOMPOZYCJE KLEJOWE

Charakteryzację kompozycji klejowych rozpoczęto od badania procesu sieciowania układów bez napełniaczy. Na rysunku 1 pokazano krzywe reologiczne kom-

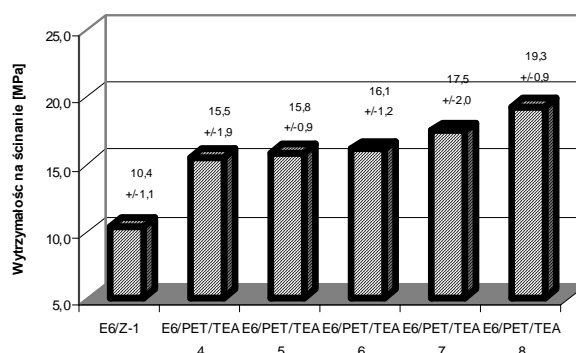
pozycji nienapełnionych, utwardzanych produktem PET/TEA oraz przemysłowym utwardzaczem Z-1. Porównując przebieg krzywych reologicznych, można stwierdzić, że proces utwardzania klasycznym środkiem sieciującym Z-1 rozpoczyna się w znacznie niższej temperaturze (około 75°C) w porównaniu do układu z PET/TEA (powyżej 130°C). Istotną zaletą tego ostatniego utwardzacza jest jednak możliwość stosowania go w szerokim zakresie wagowym (tzn. od $14,4$ do $28,8 \text{ g}$ na 100 g żywicy Epidian 6), co pozwala regulować elastyczność spoiny [4].



Rys. 1. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji Epidian 6/utwardzacze z różną zawartością PET/TEA oraz z utwardzaczem Z-1

Fig. 1. The reometric curves of the crosslinking process for compositions of Epidian 6/hardeners with different content of PET/TEA and with Z-1 hardener

Na rysunku 2 przedstawiono wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych otrzymanych z kompozycji o cechach reologicznych podanych na rysunku 1.



Rys. 2. Wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych z żywicy Epidian 6 utwardzanych produktem degradacji PET/TEA lub Z-1

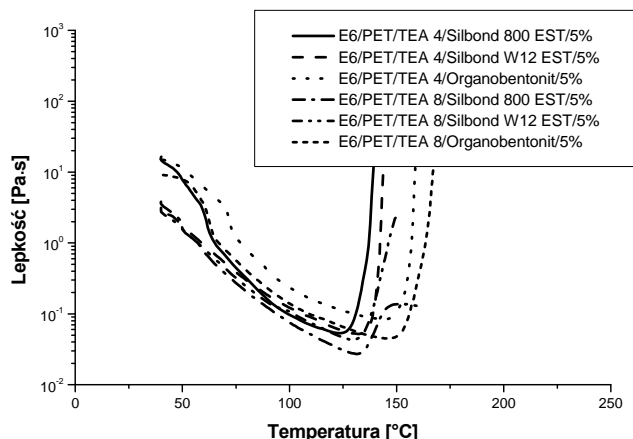
Fig. 2. The shear strength of the adhesive joints from Epidian 6 resin hardened with PET/TEA or Z-1

Wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych z żywicy Epidian 6 na podłożu aluminiowym, utwardzanych PET/TEA są znacznie wyższe niż tej sieciowanej standardowym utwardzaczem Z-1. Analizując wartości wytrzymałości na ścinanie spoiny Epidian 6/Z-1 ($13 \text{ g}/100$

g żywicy) z porównywalną ilością utwardzacza PET/TEA 8 (14,4 g/100 g żywicy), stwierdza się prawie dwukrotnie większą wytrzymałość na ścinanie dla tej drugiej kompozycji klejowej.

KLEJE EPOKSYDOWE Z NAPEŁNIACZAMI

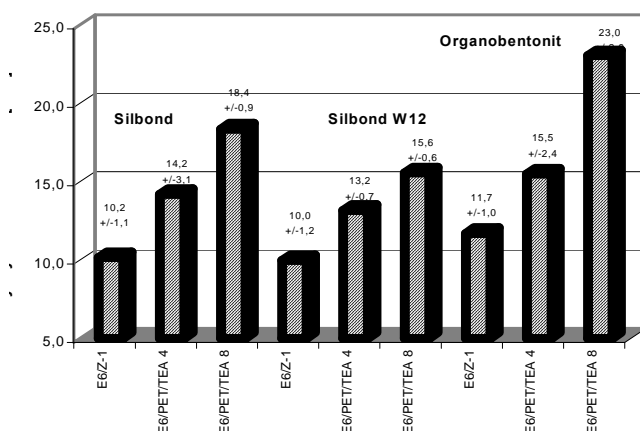
Przebieg zmian lepkości podczas sieciowania kompozycji epoksydowych z utwardzaczem PET/TEA zawierających 5% wag. napelniaczy Silbond i Organobentonit przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji Epidian 6/utwardzacz z różną zawartością produktu degradacji PET/TEA i 5% wag. napelniacza

Fig. 3. The reometric curves of the crosslinking process for compositions of Epidian 6/hardener with different content of the product of degradation PET/TEA with 5 wt. % of the filler

Z porównania krzywych reometrycznych na rysunku 3 wynika, że dodatek 5% wag. napelniacza nie wpływa znacząco na przebieg procesu sieciowania, choć wprowadzenie Organobentonitu (nanonapelniacza) spowodowało wydłużenie czasu żelowania oraz temperatury odpowiadającej minimalnej lepkości układu.



Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych z żywicy Epidian 6 utwardzonych produktem degradacji PET/TEA (lub Z-1) z 5% wag. zawartością napelniaczy

Fig. 4. The shear strength of the filled epoxy joints based on Epidian 6 resin hardened with the PET/TEA product (or Z-1) with 5 wt. % of the fillers

Wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych utwardzonych PET/TEA są znacznie większe niż tych z udziałem przemysłowego utwardzacza Z-1. Dodanie do

kompozycji Organobentonitu powoduje poprawę tego parametru, a próbki zrywają się adhezyjnie. Mniejszymi wytrzymałościami cechują się spoiny zawierające napelniacze klasyczne (zrywające się kohezyjnie), w szczególności zawierające krzemionkę o większej ziarnistości: Silbond W12. Spośród testowanych klejów epoksydowych najwyższą wartość wytrzymałości na ścinanie wykazuje klej Epidian 6/PET/TEA 8 z dodatkiem Organobentonitu.

WNIOSKI

Kompozycje klejowe utwardzane produktem degradacji poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą charakteryzują się znacznie większymi wartościami wytrzymałości na ścinanie niż z przemysłowym utwardzaczem Z-1. Szczególnie wysokie wartości tego parametru stwierdzono w przypadku kompozycji zawierających ok. 14 g PET/TEA na 100 g żywicy i 5% wag. Organobentonitu. Dodanie nanonapelniacza powoduje wydłużenie czasu życia kompozycji, w porównaniu do układów nienapelnionych, wzmacnia polimer oraz wpływa na znaczne zwiększenie wytrzymałości na ścinanie oraz zrywanie adhezyjne próbek.

Prezentowane wyniki zostały częściowo sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu KBN nr 4 T08E 102 85.

LITERATURA

- [1] Aminoglikoliza odpadowego PET i zastosowanie produktów, praca zb. pod red. T. Spychaja, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003.
- [2] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., Adhesion 2000, 44, (4), 35.
- [3] Spychaj T., Fabrycy E., Spychaj S., Kacperski M., J. Material Cycles & Waste Manag. 2001, 3, 24.
- [4] Fabrycy E., Spychaj T., Pilawka R., Polym. Recycl. 2001, 6, 49.
- [5] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Proc. First Central European Conference Recycling of Polymer Materials, Science - Industry, Szczecin, 7-8.11.2001.
- [6] Spychaj T., Fabrycy E., Pilawka R., Michalski J., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 4, 149.
- [7] Pilawka R., Fabrycy E., Spychaj T., Kleje kompozytowe utwardzane produktami aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu), Kompozyty (Composites) 2003, 3, 7, 221.

Recenzent
Henryk Leda