

Ryszard Pilawka<sup>1</sup>, Ewa Fabrycy<sup>2</sup>, Tadeusz Spychaj<sup>3</sup>

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

## KLEJE KOMPOZYTOWE UTWARDZANE PRODUKTAMI AMINOGLIKOLIZY POLI(TEREFTALANU ETYLENU)

Badano kompozycje i kompozyty epoksydowe utwardzane produktami aminoglikolizy poli(tereftalanu etylenu) trietanolaminą (PET/TEA), N-metyldiethanolaminą (PET/NMDA) oraz N,N,N',N'-tetra(2-hydroksyetylo)etylenodiaminą (PET/EtEDA). Jako żywic użyto Epidianu 6 oraz Epidianu 2, jako napelniczy: modyfikowanych (silanizowanych) krzemionek - produktów firmy Quarzwerke. Do kompozytów wprowadzano 5, 25, 50 lub 65 części napelnicza na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Utwardzacze stosowano w różnych udziałach wagowych od 10 do prawie 30 g utwardzacza na 100 g żywicy. Badano przebieg procesu sieciowania oraz wytrzymałości spoiny klejowej kompozycji klejowych w temperaturze pokojowej oraz w 40 i 70°C.

Słowa kluczowe: kleje kompozytowe, kompozyty epoksydowe, aminoglikoliza, wytrzymałość połączeń

### COMPOSITE ADHESIVES HARDENED WITH THE PRODUCTS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AMINOGLYCOLYSIS

The epoxy compositions and composites hardened with the products of aminoglycolysis of poly(ethylene terephthalate) using: triethanolamine (PET/TEA), N-metyldiethanolamine (PET/NMDA) and N,N,N',N''-tetra(2-hydroxyethyl) ethylene diamine (PET/EtEDA) have been investigated. Epoxy resins used were Epidian 6 and Epidian 2; as fillers were applied modified silicas, products of Quarzwerke. To the composite adhesives the fillers were introduced in amounts of 5, 25, 50 or 65 parts per 100 weight parts of epoxy resin. The hardeners were applied in different weight ratios since 10 to almost 30 g per 100 g of the resin. The process of crosslinking was followed up and the shear strength of these epoxy compositions investigated at room temperature, 40 and 70°C.

Key words: composite adhesives, epoxy composites, aminoglycolysis, shear strength of joint

## WPROWADZENIE

Zakres stosowania żywic epoksydowych jako spoiw strukturalnych i matryc polimerowych do zaawansowanych materiałów kompozytowych stale się rozszerza. Kleje oparte na żywicach epoksydowych zaliczane są do klejów reaktywnych i wykazują doskonałe właściwości szczególnie w wypadku łączenia metali (głównie aluminium). Obok cech wysokiej wytrzymałości mechanicznej, modułu oraz właściwości adhezyjnych od takich materiałów wymaga się też zadowalającej odporności na pękanie i udarność. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół nie wykazują akceptowalnych wartości dwóch ostatnich parametrów. Stąd też żywice epoksydowe często poddaje się modyfikacji uelastyczniającej w wyniku [1]: (i) stosowania uelastyczniających utwardzaczy np. poliaminamidów dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (mankament: obniżenie odporności termicznej); (ii) modyfikowania termoplastami, ciekłymi kauczukami lub polisiarczkami (mankament: niektóre z wymienionych modyfikatorów nie są wbudowane w sieć przestrzenną utwardzonej żywicy) albo (iii) wykorzystując żywice epoksydowe o wyższym ciężarze cząsteczko-

wym, a więc o mniejszej gęstości usieciowania po utwardzeniu (mankament: duża lepkość żywicy, konieczność stosowania rozpuszczalników).

Z wcześniejszych prac zespołu nad kompozycjami epoksydowymi utwardzanymi produktami degradacji PET trietanolaminą (PET/TEA) wynikają ich korzystne właściwości technologiczne [2-4] oraz fakt że aminostrowy utwardzacz PET/TEA pełni dodatkowo rolę modyfikatora uelastyczniającego matrycę epoksydową [4]. Stwierdzono także dobre właściwości elektryczne nienapełnionych oraz napełnionych materiałów epoksydowych utwardzonych PET/TEA (materiały elektroizolacyjne) [5, 6].

## METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Kompozycje epoksydowe testowane jako kleje otrzymano z żywicy Epidian 6 (liczba epoksydowa 0,52 mola/100 g, lepkość 12,5 Pa·s w temp. 25°C) lub Epidian 2 (liczba epoksydowa 0,26 mola/100 g, ciało stałe) produkcji Z.Ch. Organika Sarzyna.

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2</sup> dr inż., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż.

Utwardzacze otrzymano na drodze aminoglikolizy odpadowego poli(tereftalanu etylenu) za pomocą odpowiedniej alkanoloaminy. Produkty aminoglikolizy PET są lepкими cieczami:

- utwardzacz o symbolu PET/TEA to produkt degradacji polimeru trietanolaminą przy stosunku molowym 1:2, prowadzonej przez 2 godziny w temp. 205°C (lepkość 36 Pa · s w 40°C),
- utwardzacz o symbolu PET/NMDA to produkt degradacji polimeru N-metylodietanolaminą przy stosunku molowym 1:2, prowadzonej przez 1 godzinę w temp. 205°C (lepkość 76 Pa · s w 40°C),
- utwardzacz o symbolu PET/EtEDA to produkt degradacji polimeru N,N,N',N'-tetra(2-hydroksyetylo)etylenodiaminą przy stosunku molowym 1:2, prowadzonej przez 1 godzinę w temp. 205°C (lepkość 7 Pa · s w 40°C),
- utwardzacz aminowy Z-1 otrzymany z Z.Ch. Organika Sarzyna.

Przygotowano i testowano dwuskładnikowe kleje zawierające żywicę epoksydową i utwardzacz oraz trójskładnikowe z napelniaczem. Stosowanymi napelniaczami były silanizowane krzemionki: Silbond 800 EST (o wielkości ziarna głównej frakcji 3 μm) oraz Silbond W12 EST (o wielkości ziarna głównej frakcji 16 μm) firmy Quarzwerke (Szwajcaria).

Sporządzona została również próbka odniesienia z żywicy Epidian 6 sieciowana utwardzaczem Z-1.

### Nienapelnione kompozycje klejowe

Skład kompozycji klejowych bez napelniacza 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, g	Symbol kompozycji	Ilość utwardzacza na 100 g żywicy Epidian 2, g
E6/Z-1	12,0		
E6/PET/TEA-8*	14,4	E2/PET/TEA-24	
E6/PET/TEA-7	16,5	E2/PET/TEA-20	8,6
E6/PET/TEA-6	19,2	E2/PET/TEA-14	11,5
E6/PET/TEA-5	23,0		16,5
E6/PET/TEA-4	28,8		
E6/PET/EtEDA-6	10,3	E2/PET/EtEDA-16	10,2
E6/PET/EtEDA-4	17,9		
E6/PET/NMDA-6	13,9	E2/PET/NMDA-14	13,9

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

Lepkość produktów degradacji oraz przebieg procesu sieciowania kompozycji epoksydowych monitorowano przy użyciu reometru ARES firmy Rheometric Scienti-

fic: średnica płytek 50 mm, grubość szczeliny 1 mm, gradient temperatury 5°/min.

Kompozycje z ciekłą żywicą Epidian 6 były homogenizowane mechanicznie po zmieszaniu składników w temp. 60°C przez 15 minut, a następnie odpowietrzane pod zmniejszonym ciśnieniem przez 10 minut w tej temperaturze. W przypadku kompozycji z Epidianem 2 temp. homogenizacji wynosiła 80°C. Do wszystkich kompozycji klejowych dodawano środka dystansującego (ok. 2% wag. piasku rzecznoego o średniej wielkości ziarna 0,125 mm).

Kompozycje klejowe były наносzone na podłoże aluminiowe po podgrzaniu kompozycji do 60°C, obciążane siłą 173 N i przenoszone do suszarki, a następnie utwardzane w temp. 140°C przez 2 godziny.

Porównawcza kompozycja z utwardzaczem Z-1 była utwardzana w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Kompozycje klejowe наносzono na płytki aluminiowe typu duraluminium PA6; wymiary i przygotowanie powierzchni zgodne 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 oraz rozstawem podpór 100 mm.

W tabeli 2 zestawiono wartości wytrzymałości na ścinanie w temperaturze pokojowej wybranych kompozycji klejowych z żywic Epidian 6 i Epidian 2.

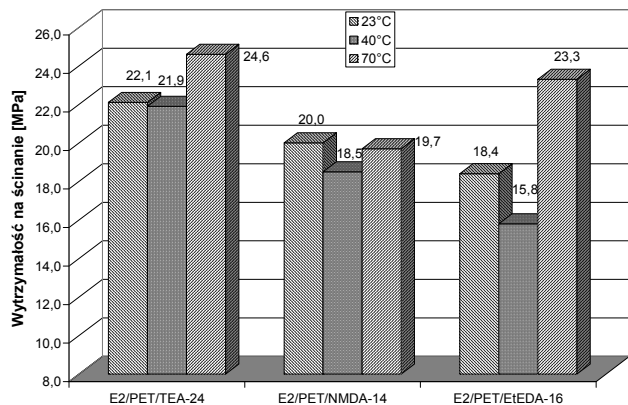
TABELA 2. Wytrzymałość na ścinanie wybranych kompozycji klejowych  
TABLE 2. The shear strength of the selected adhesive compositions

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na ścinanie MPa	Symbol kompozycji	Wytrzymałość na ścinanie MPa
E6/Z-1	9,7		
E6/PET/TEA-8	20,2	E2/PET/TEA-24	22,1
E6/PET/TEA-6	19,4	E2/PET/TEA-20	22,3
		E2/PET/TEA-14	19,9
E6/PET/EtEDA-6	15,1	E2/PET/EtEDA-16	18,4
E6/PET/EtEDA-4	16,5		
E6/PET/NMDA-6	18,4	E2/PET/NMDA-14	20,0

Porównując wartości wytrzymałości na ścinanie spoin z kompozycji klejowych z żywicami Epidian 6 i Epidian 2, można stwierdzić, że te ostatnie wykazują minimalnie wyższe wskaźniki wytrzymałościowe. Wytrzymałość spoin klejowych utwardzanych produktami degradacji PET jest dwukrotnie wyższa niż spoiny ze standardowej kompozycji epoksydowej z utwardzaczem Z-1. Z uwagi na wyższe wartości wytrzymałości na ścinanie spoin z żywicy Epidian 2 badania w podwyż-

szonych temperaturach tego parametru wytrzymałościowego zostały przeprowadzone dla tych materiałów.

Na rysunku 1 przedstawiono porównawczo wartości wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych w temperaturze pokojowej, 40 i 70°C.



Rys. 1. Wytrzymałość na ścinanie wybranych spoin z kompozycji żywicy Epidian 2 utwardzanych produktami degradacji PET mierzona w temperaturze pokojowej oraz 40 i 70°C

Fig. 1. The shear strength of selected the joints of adhesive composition with epoxy resin Epidian 2 hardened with the products of degradation PET as measured at room temperature, 40 and 70°C

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że czas procesu utwardzania spoin klejowych z utwardzaczami PET/TEA oraz PEET/EtEDA powinien ulec wydłużeniu, gdyż wartości wytrzymałości na ścinanie w temperaturze 70°C są większe o około 10÷25% od wartości w temperaturze pokojowej i 40°C.

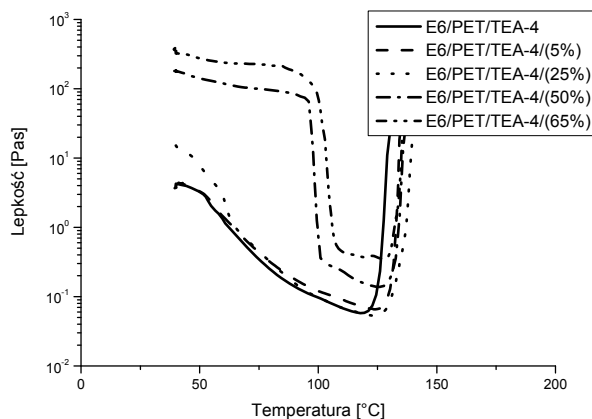
### Napełnione kompozycje klejowe (kleje kompozytowe)

W kolejnym etapie badań dokonano charakterystyki procesu sieciowania oraz przeprowadzono pomiary wytrzymałości na ścinanie kompozytów napełnionych dwoma rodzajami napełniaczy krzemionkowych (kompozycje Epidian 6/PET/TEA-4, zawierające: 5, 25, 50 oraz 65% wag. napełniacza; ilość napełniacza obliczano w stosunku do zawartości żywicy w kompozycji). Z uwagi na dużą lepkość kompozycji Epidian 2 z napełniaczami nie nadawały się one jako kleje.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono charakterystyki reologiczne procesu sieciowania kompozycji klejowych bez napełniacza (E6/PET/TEA-4) oraz z napełniaczami (oznaczenia z zawartością napełniacza w nawiasie po symbolu podstawowej kompozycji).

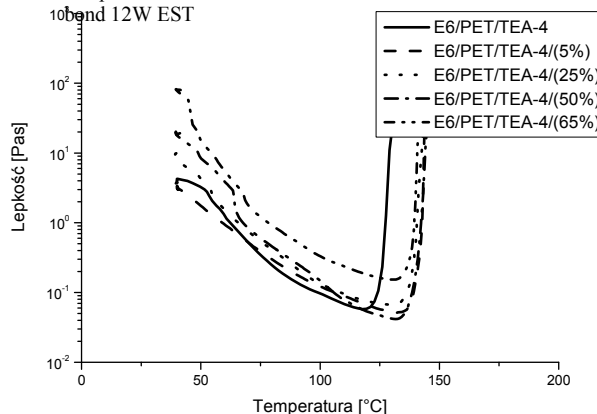
Z rysunków 2 i 3 wynika, że minimalne wartości lepkości kompozycji poprzedzające żelowanie wzrastają ze wzrostem zawartości napełniacza i są przesunięte w kierunku wyższych temperatur, w porównaniu z kompozycją bez napełniacza.

Następnie wykonano badania wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych z różną zawartością napełniaczy; na rysunku 4 zostały przedstawione wartości wytrzymałości na ścinanie klejów kompozytowych.



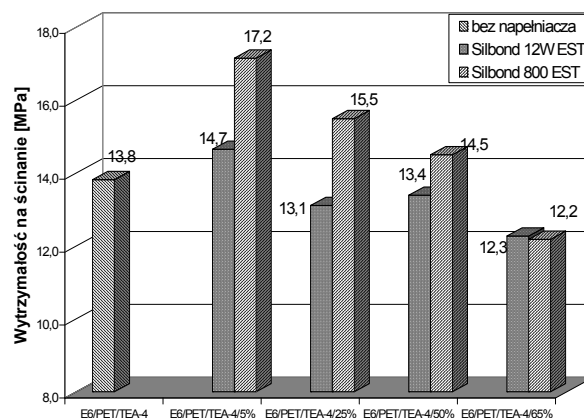
Rys. 2. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji klejowych E6/PET/TEA-4 z różną zawartością napełniacza Silbond 12W EST

Fig. 2. The rheometric curves of the crosslinking process for adhesive compositions of E6/PET/TEA-4 with different contents of filler Silbond 12W EST



Rys. 3. Krzywe reometryczne procesu sieciowania kompozycji klejowych E6/PET/TEA-4 z różną zawartością napełniacza Silbond 800 EST

Fig. 3. The rheometric curves of the crosslinking process for adhesive compositions of E6/PET/TEA-4 with different contents of filler Silbond 800 EST



Rys. 4. Wytrzymałość na ścinanie kompozycji Epidian 6/PET/TEA-4 z różną zawartością napełniaczy w temp. pokojowej

Fig. 4. The shear strength of the composition Epidian 6/PET/TEA-4 with different content of fillers at room temperature

Z porównania wyników wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych wynika, że najwyższymi parametrami charakteryzują się kompozycje z 5% wag. zawartością napełniacza, przy czym wartości te są większe dla napełniacza Silbond 800 EST, który cechuje się mniejszą ziarnistością. Zwiększanie zawartości napełniacza powoduje zmniejszanie wartości wytrzymałości.

## WNIOSKI

Produkty degradacji chemicznej PET alkanoloami-nami są doskonałymi utwardzaczami żywic epoksydowych zarówno małocząsteczkowych (Epidian 6), jak również żywic o większym ciężarze cząsteczkowym (Epidian 2).

Kompozycje klejowe utwardzane produktami degradacji bez napełniacza charakteryzują się dużo większymi wartościami wytrzymałości na ścinanie niż kompozycja odniesienia sieciowana przemysłowym utwardzaczem Z-1 (bez dotwardzania w podwyższonej temperaturze).

W testach prowadzonych w podwyższonych temperaturach (40 oraz 70°C) stwierdzono, że cechy wytrzymałościowe spoin utrzymują się na takim samym poziomie jak w temperaturze pokojowej.

Na przykładzie kompozycji klejowej E6/PET/TEA 4 należy stwierdzić, że niewielki udział napełniacza krzemionkowego silanizowanego (ok. 5% wag.), szczególnie drobnoziarnistego (frakcja ok. 3  $\mu\text{m}$ ), pozwala uzyskać najwyższe wartości wytrzymałości spoiny na ścinanie, przewyższające wartość tego parametru dla spoiny bez napełniacza o ok. 25%.

## LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
- [2] Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T., *Adhesion* 2000, 44, 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* 2002, 2, 4, 149.

Recenzent  
Henryk Leda