

Błażej CHMIELNICKI^{a)}, Sebastian JURCZYK^{a)}, Arkadiusz BULA^{b)}, Jacek HULIMKA^{b)}

^{a)}Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

^{b)}Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
e-mail: : arkadiusz.bula@polsl.pl

Analiza termiczna kleju metakrylowego podczas procesu wiązania

Streszczenie: Praca przedstawia analizę termiczną wybranego kleju metakrylowego podczas procesu wiązania. W pierwszym etapie wykonano analizę termowizyjną powierzchni próbki kleju. Wyniki przedstawiono w formie termogramów oraz w postaci wykresu zmiany temperatury powierzchniowej kleju w trakcie pierwszych 22 minut procesu sieciowania. Przeprowadzono także oznaczenie ciepła procesu wiązania kleju, prowadząc analizę metodą różnicową kalorymetrii skaningowej w warunkach izotermicznych w trakcie pierwszych 60 minut po zmieszaniu składników kleju.

Słowa kluczowe: klej metakrylowy, analiza termowizyjna, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), analiza termiczna.

THE THERMAL ANALYSIS OF METHACRYLATE ADHESIVE DURING THE BONDING PROCESS

Abstract: The paper presents thermal analysis of the selected methacrylate adhesive during the bonding process. In the first stage, a thermovision analysis of the adhesive sample surface was made. The results are presented in thermograms and in the form of the surface temperature change graph of the adhesive during the first 22 minutes of the crosslinking process. The heat of the adhesive bonding process was also determined by differential scanning calorimetry analysis under isothermal conditions during the first 60 minutes after mixing of the adhesive components.

Keywords: methacrylate adhesive, thermovision analysis, differential scanning calorimetry (DSC), thermal analysis.

1. WSTĘP

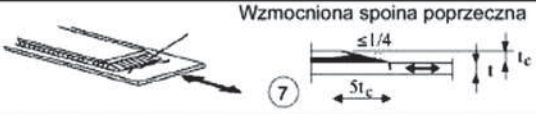
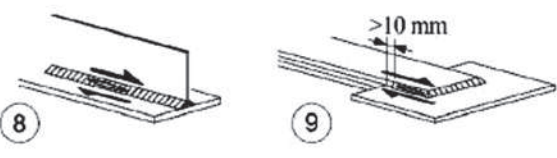
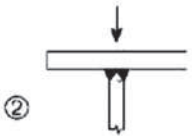
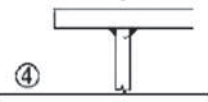
Z uwagi na możliwość wykorzystania klejów do połączeń różnych materiałów, w budownictwie są one najczęściej wykorzystywane przy wykonywaniu wzmocnień istniejących konstrukcji. W przypadku wzmocnień taśmami kompozytowymi CFRP konstrukcji żelbetowych [1], murowych [2] czy stalowych [3] kleje są praktycznie jedynym możliwym materiałem do zastosowania jako spoina. Dodatkowo w przypadku wzmocniania konstrukcji stalowych, kleje umożliwiają wykorzystanie innych elementów metalowych (np. połączenie typu stal-stal), bez konieczności ich spawania, co wiązałoby się z wprowadzeniem do istniejącej konstrukcji bardzo dużych naprężeń spawalniczych [4]. Nie-

korzystny wpływ spawania na łączone metale, już na etapie projektowania połączeń konstrukcji stalowych wymaga uwzględnienia spadku wytrzymałości zmęczeniowej w tych miejscach. Wiąże się to z powstaniem w spoinach karbów, które wywołują nierównomierny rozkład naprężeń w danym elemencie/połączeniu [5]. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe wartości redukcji dopuszczalnych naprężeń w połączeniach stalowych zgodnie z [6] – w efekcie obniżenia wytrzymałości zmęczeniowej.

Stosowanie spoin klejowych, w przypadku np. połączeń zakładkowych nie powoduje nagłej (skokowej) zmiany kształtu wykresu naprężeń, co może być kolejną zaletą połączeń klejonych. Niemniej, podczas procesu wiązania, kleje mogą wydzielać znaczne ilości energii cieplnej, która,

mimo iż jest dużo niższa niż jak ma to miejsce w przypadku spawania, może wprowadzać dodatkowe naprężenia termiczne w łączonych elementach. W związku z tym, w pracy przedstawiono analizę termiczną próbki kleju podczas procesu wiązania – na tym etapie nie uwzględniono wpływu stalowych elementów złącza.

skaningowej (ang. differential scanning calorimetry) DSC [7,8]. Metoda ta jest uniwersalną techniką badania struktury materiałów. Aparatura składa się z pieca, w którym temperatura jest kontrolowana w trakcie badania, tygła, na którym umieszcza się badany materiał, a także pustego tygła stanowiącego próbę odniesienia

Kategoria zmęczenia	Szczegół konstrukcyjny	Opis karbu
56	 <p>Wzmocniona spoina poprzeczna</p>	7) Nakładki w dwuteownikach i blachownicach ze wzmocnioną spoiną poprzeczną o długości $\geq 5t_c$.
80 $m = 5$		8) Ciągłe spoiny pachwinowe przenoszące ścinanie, jak np. spoiny łączące środnik z pasem w blachownicach. 9) Spoiny pachwinowe (podłużne) w złączach zakładkowych.
71		2) Złącza teowe na pełną spoinę czołową.
36°		4) Spoiny pachwinowe.

Rys. 1. Przykłady karbów i ich wpływu na kategorię zmęzeniową w konstrukcjach stalowych [6]; wartości w kolumnie po lewej stronie w [MPa]

Fig. 1. Examples of notches and their impact on the fatigue category in steel constructions [6]; values in the column on the left in [MPa]

2. BADANIA LABORATORYJNE

W pierwszym etapie badań wykonano analizę termowizyjną kleju metakrylowego PLEXUS MA-420. W tym celu na ceracie teflonowej umieszczono niewielką ilość kleju – około 5 gramów. Następnie rozpoczęto analizę zmiany temperatury na powierzchni kleju, wykonując cyklicznie zdjęcia w odstępach czasowych co 15 sekund.

W dalszej kolejności, na osobnej próbce wykonano analizę metodą różnicowej kalorymetrii

oraz sensora pomiarowego z dwoma polami, na których umieszcza się odpowiednio próbkę badaną i próbkę odniesienia, a pod którymi to polami umieszczone są termopary pozwalające na stały pomiar temperatury próbki i jej otoczenia, a także zmiany strumienia ciepła przepływającego przez próbkę – rys. 2. W analizie DSC założono stałą temperaturę otoczenia (25°C) i badano energię cieplną, wydzielaną z próbki kleju podczas sieciowania. W porównaniu do analizy termowizyjnej, która rozpoczęła się bezpośrednio po wykonaniu próbki, pomiar emisji

energii emitowanej przez klej metodą DSC rozpoczął się po 2 minutach od momentu wykonania próbki. Do przeprowadzenia badania użyto aparatu DSC 1 firmy Mettler-Toledo wyposażony w intracooler Huber TC100 MT. Jako gaz przepływający piec zastosowano azot o wysokiej czystości (99,9992%). Do badań zostały użyte tygle o pojemność 40 μl wykonane z aluminium, zamknięte przy użyciu prasy ręcznej. Do badania użyto próbki kleju o masie ok. 10 mg.

muje się na tym poziomie przez niecałą minutę. Następnie następuje już nieco wolniejszy spadek temperatury, która po upływie kolejnych 9 minut wynosi około 36°C .

Wynik analizy DSC, w postaci zmierzonej entalpii procesu sieciowania materiału w stałej temperaturze w funkcji czasu, przedstawiono na rys. 5. Maksymalną wartość, a więc największą emisję ciepła osiągnięto po upływie 12 minut, natomiast proces wydzielania ciepła zakończył się



Rys. 2. Aparatura do wykonywania pomiaru metodą DSC.

Fig. 2. Apparatus for performing measurements using the DSC method.

3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 3b-d przedstawiono termogramy badanej próbki kleju metakrylowego. W początkowej fazie wiązania widoczna jest różnica pomiędzy centralną i skrajną strefą próbki kleju. Po osiągnięciu temperatury maksymalnej, 115°C , temperatura na prawie całej powierzchni próbki wyrównuje się i taki stan utrzymuje się jeszcze podczas jej spadku.

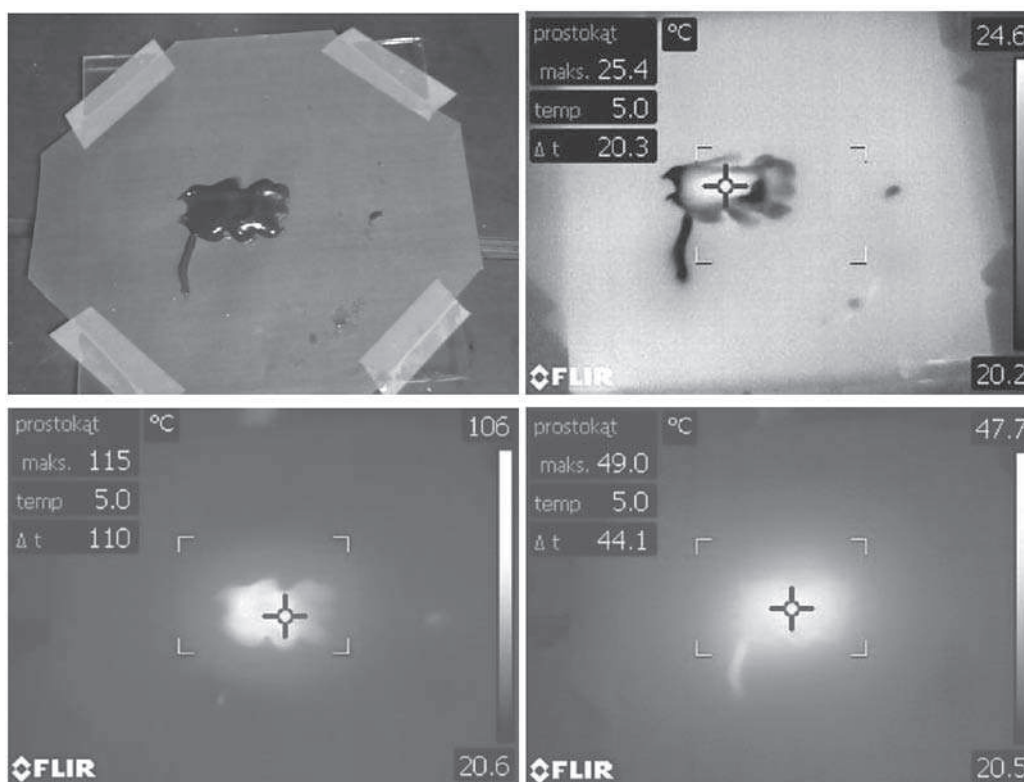
Przebieg zmiany temperatury kleju podczas wiązania, w postaci wykresu, przedstawiono na rys. 4. Widoczny jest gwałtowny wzrost temperatury próbki po upływie około 9 minut. Wówczas, w przeciągu kolejnych 2,5 minuty sekundy temperatura wzrasta z $41,6^{\circ}\text{C}$ do 115°C i utrzy-

po upływie 36 minut. Całkowita zmiana entalpii, będąca polem pod przedstawionym pikiem reakcji egzotermicznej, wyniosła $\Delta H=236,7\text{J/g}$.

Na rys. 6 przedstawiono porównawczo przebieg zmiany temperatury oraz zmianę entalpii badanych próbek kleju. W obydwu przypadkach ekstrema funkcji występują po upływie około 12 minut. Przyrost zmiany entalpii jest jednak łagodniejszy niż sam przyrost temperatury kleju. Wiąże się to z faktem, że temperatura badana była na podstawie obserwacji temperatury zewnętrznej kleju – jego powierzchni, natomiast wydzielana energia cieplna została określona za pomocą termopar umieszczonych bezpośrednio pod tygłem z badaną próbką. Bardzo dobry kontakt pomiędzy termoparami

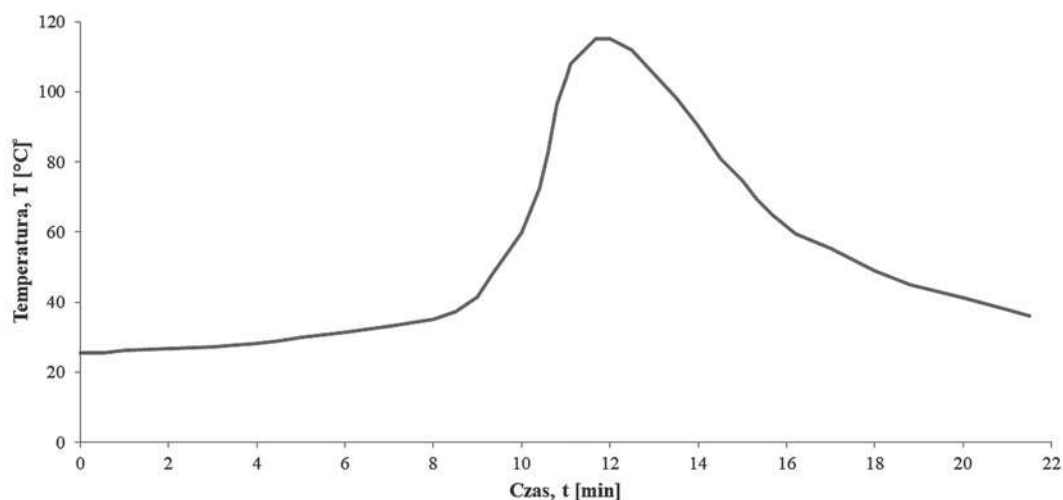
sensora pomiarowego, a badaną próbką kleju pozwolił na oznaczenie wartości entalpii procesu sieciowania z dużą dokładnością. W przypadku obserwacji z wykorzystaniem kamery termowizyjnej gwałtowny wzrost temperatury powierzchniowej kleju mógł wystąpić do-

piero w momencie równomiernego rozgrzania znacznej objętości całego materiału. Podczas obniżania się temperatury powierzchniowej, zbadanej termowizyjnie, spadek jest łagodny, ze względu na wciąż mocno rozgrzaną wewnętrzną część próbki kleju.



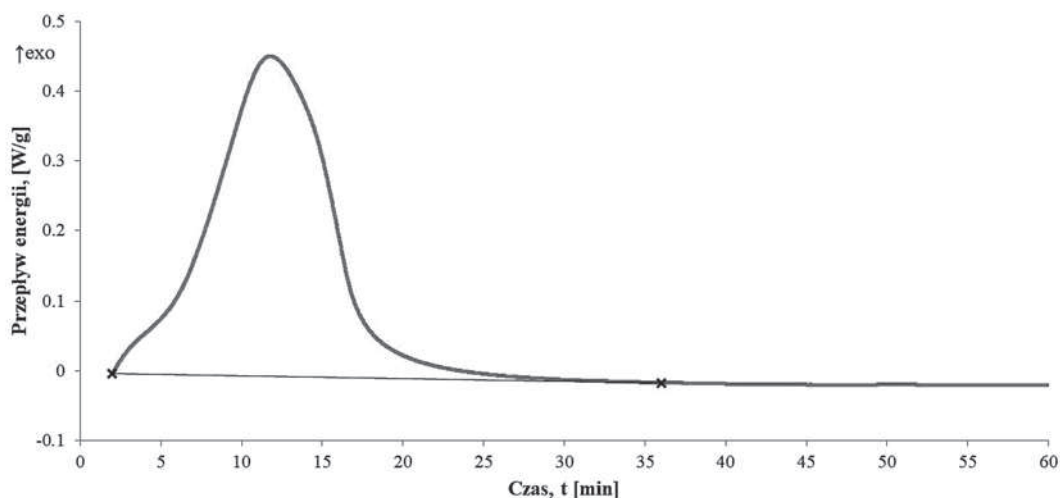
Rys. 3. Analiza termowizyjna: a) badana próbka, b) 1 min, c) 12 min, d) 18 min.

Fig. 3. Thermovision analysis: a) sample, b) 1 min, c) 12 min, d) 18 min.



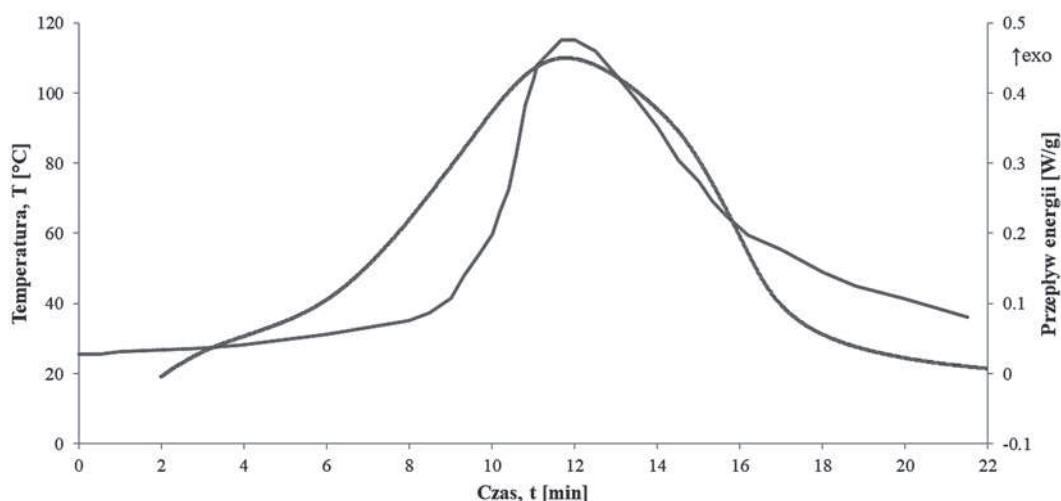
Rys. 4. Przyrost temperatury próbki w czasie, na podstawie analizy termowizyjnej.

Fig. 4. Temperature increase of the sample over time, based on thermovision analysis.



Rys. 5. Przepływ energii w czasie, na podstawie analizy DSC.

Fig. 5. Energy flow over time, based on DSC analysis.



Rys. 6. Porównanie przebiegu zmiany temperatury i przepływu energii w czasie.

Fig. 6. Comparison of the temperature change and energy flow over time.

Interpretując uzyskane wyniki należy mieć świadomość, że dotyczą one próbki kleju o określonym kształcie i masie, a nie rzeczywistej warstwy kleju w konstrukcji. W tym drugim przypadku przebieg procesów związanych ze zmianą temperatury jest wyraźnie zależny od proporcji pomiędzy grubością warstwy kleju i grubością oraz materiałem sklejonnych warstw konstrukcyjnych. Przykładowo, w badaniach gdzie warstwą badanego kleju o grubości 1,2 mm łączono dwa płaskowniki stalowe o grubości 6 mm każdy, rozkład temperatury kleju podczas

wiązania musiał być silnie zaburzony szybkim przejmowaniem ciepła przez elementy stalowe.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzona analiza termowizyjna pozwoliła na określenie powierzchniowej temperatury objętościowej próbki kleju metakrylowego, podczas procesu wiązania. Wyniki pozwalają na określenie temperatury badanego kleju wystawionego na swobodną ekspozycję, tj. temperaturę otoczenia 20°C oraz wilgotność RH=65%.

W warunkach praktycznego wykorzystania kleju, a więc w połączeniu konstrukcyjnym np. dwóch elementów stalowych, temperatura kleju byłaby znacznie niższa ze względu na skuteczniejsze i szybsze odbieranie ciepła przez stal, niż przez powietrze, jak w badanej próbce.

Analiza pomiaru dyssypacji energii cieplnej (efektu cieplnego), metodą DSC, określiła wartość entalpii w materiale związaną z procesem sieciowania. Badanie wykazało, że największe zmiany zachodzą w trakcie pierwszych 20 minut, co pokryło się z wykresem zmian temperatury wiążącego kleju w funkcji czasu.

BIBLIOGRAFIA

1. Täljsten B., Carolin A. 2015. CFRP-strengthening - concrete structures strengthened with near surface mounted CFRP laminates. FRPRCS-5: Fibre-reinforced plastics for reinforced concrete structures Volume 1.
2. Kwiecień A, Zajac B, Gams M. Repair and protection of masonries against mining shocks using composites bonded on flexible. XXVII Konferencja Naukowo-Techniczna Awaryjne Budowlane 2015. Międzyzdroje, 799-806.
3. Kowal M. 2016. Strengthening of steel construction elements with carbon composite strips. Politechnika Lubelska, Lublin.
4. Piekarska, W., Bokota, A. 2008. Wpływ wstępnego podgrzewania na stan naprężenia złącza spawanego laserowo. Inżynieria materiałowa. 6:873-876.
5. Orłoś, Z. 1976. Wytrzymałość materiałów. Wyd. XIV. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
6. PN-EN 1993-1-9: 2007: Eurokod 3: Projektowanie konstrukcji stalowych. Część 1-9: Zmęczenie.
7. Menczel J. D., Judovits L., Prime R.B., Bair H. E., Reading M., Chapter 2: Differential Scanning calorimetry (DSC) [w:] , Menczel J. D., Prime R. B., Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications; John Wiley & Sons, Hoboken, 2009.
8. Jenniger W., Schawe J.E.K., Alig I., Calorimetric studies of isothermal curing of phase separating epoxy networks, Polymer, 2000, 41, 1577-1588.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 10-12-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 27-12-2018