

Arkadiusz BULA^{a)}, Sebastian JURCZYK^{b)}, Jacek HULIMKA^{a)}, Marcin KOZŁOWSKI^{a)}

^{a)}Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice

e-mail: arkadiusz.bula@polsl.pl

^{b)}Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice

Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna kleju metakrylowego

Streszczenie: Wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym wykorzystywanym w budownictwie sprawiają, że stosowanie klejów w połączeniach powoduje konieczność określenia parametrów reologicznych oraz wpływu czynników zewnętrznych na ich właściwości, jak np. temperatura. W pracy przedstawiono wyniki dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA) wybranego kleju metakrylowego dla częstotliwości wymuszeń 1 Hz i szybkości przyrostu temperatury 3°C/min, w zakresie temperatur od -65°C do 160°C. Na podstawie wyników badań określono poszczególne stany fizykochemiczne kleju oraz oznaczono temperaturę zeszklenia.

Słowa kluczowe: klej metakrylowy, parametry reologiczne, analiza termiczna.

DYNAMIC-MECHANICAL THERMAL ANALYSIS OF METHACRYLATE ADHESIVE

Abstract: Requirements for construction materials used in civil engineering make that the use of adhesives in connections results in the necessity to determine rheological parameters and the influence of external factors on their properties, such as temperature. The paper presents the results of dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) for a selected methacrylate adhesive for 1 Hz force frequency and heating rate 3°C/min, in the range from -65°C to 160°C. On the basis of the test results, the individual physicochemical states of the adhesive were determined and the glass transition temperature was evaluated.

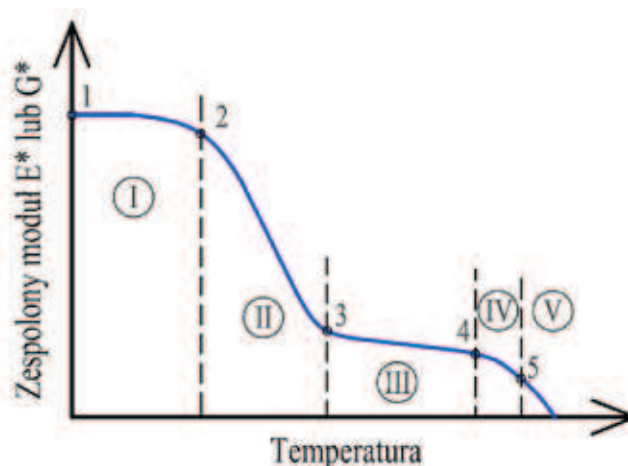
Keywords: methacrylate adhesive, rheological parameters, thermal analysis.

1. WPROWADZENIE

Coraz powszechniej stosowane w wielu gałęziach przemysłu kleje konstrukcyjne są materiałami biorącymi udział w czynnym przenoszeniu obciążeń. W związku z tym, tak jak dla pozostałych materiałów konstrukcyjnych, konieczne jest szerokie rozpoznanie ich właściwości. Kleje wykorzystywane są w dziedzinie budownictwa najczęściej przy wzmacnianiu konstrukcji, wynika to z możliwości łączenia różnego rodzaju materiałów np. beton – taśmy kompozytowe CFRP, braku naprężeń termicznych jak ma to miejsce w przypadku spawania oraz braku ingerencji w strukturę istniejącego materiału. Przy projektowaniu wzmocnień powinny być prowadzone analizy uwzględniające właściwości reologiczne kleju oraz zmiany właściwości mechanicznych

w zależności od temperatury otoczenia. Wyniki wytrzymałości i sztywności kleju w wyniku badań na próbkach normowych odnoszą się do próbek sezonowanych w temperaturze 23°C w określonym czasie (zazwyczaj 168 godzin). W rzeczywistości połączenia konstrukcyjne są poddane zazwyczaj obciążeniom o zmiennej amplitudzie w czasie (np. obciążenie wiatrem), narażone są również często na znaczne zmiany temperatury otoczenia w trakcie eksploatacji. W związku z tym, oprócz badań wytrzymałościowych konieczne są także dodatkowe analizy określające właściwości kleju w rzeczywistym połączeniu konstrukcyjnym.

Dla polimerów amorficznych, wydzielonych zostało pięć przedziałów, dla których moduł sprężystości podłużnej jest zmienny w zależności od temperatury [1÷4], patrz rys. 1.



Rys. 1. Stany fizyczne polimerów

Fig. 1. Physical states of polymers

W przedziale I (pkt 1-2), ze względu na niską temperaturę, występują tylko lokalne ruchy w łańcuchach molekuł polimeru. Materiał jest wówczas sztywny i twardy oraz odkształca się w sposób sprężysty – w bardzo niewielkim zakresie. Zbyt duże naprężenia mające charakter krótkotrwały mogą doprowadzić do spękania, jednakże przy długotrwałym odkształceniu w tym stanie, może dojść do pojawienia się również odkształceń plastycznych. Przedział II (pkt 2-3) to region zeszklenia (ang. glass transition region), który odznacza się znacznym spadkiem sztywności materiału. Następnie, wraz z wzrostem temperatury, w przedziale III (pkt 3-4), następuje tworzenie się tzw. grup bocznych, co sprawia, że polimer staje się bardziej podatny (ang. rubbery). Spadek sztywności nadal następuje, jednak zachodzi już dużo wolniej. Energia ruchu cieplnego makrocząstek i energia oddziaływań międzycząsteczkowych mają zbliżoną wielkość,

co oznacza, że odkształcenia sprężyste i lepkie pozostają w równowadze – polimery mają wówczas wyraźnie, właściwości lepkosprężyste. W przedziale IV (pkt 4-5) i V (pkt 5-oś pozioma) ma miejsce kolejny, nagły spadek sztywności aż do osiągnięcia temperatury topnienia. W tym stanie dominują odkształcenia lepkie, a polimer ma wówczas postać cieczy posiadającej wysoką sprężystość [2, 5÷8].

2. OPIS BADAŃ

W celu określenia charakterystyki reologicznej kleju z uwzględnieniem wpływu temperatury wykonano analizę dynamiczno-mechaniczno-termiczną (DMTA, ang. Dynamic-mechanic thermal analysis). Badaniu poddano klej metakrylowy PLEXUS MA-420. Podstawowe właściwości kleju przedstawiono w Tab. 1.

Producenci klejów podają zazwyczaj jedynie podstawowe parametry klejów oraz ewen-

Tab. 1. Właściwości mechaniczne kleju metakrylowego [9, 10]

Tab. 1. Mechanical properties of methacrylate adhesive [9, 10]

Wytrzymałość na rozciąganie, σ_{Rd} MPa	Wytrzymałość na ścinanie, τ_{Rd} MPa	Moduł sprężystości, E MPa	Moduł ścinania, G MPa	Temperatura pracy, °C
18,6 ÷ 20,7	20,7 ÷ 26,2	517 ÷ 689	418 ÷ 555	-55 ÷ 121

tualnie zakres temperaturowy, możliwej pracy. W połączeniach konstrukcyjnych może mieć to bardzo istotny wpływ na rozkład naprężeń oraz przyrost odkształceń. Materiały zastosowane w konstrukcjach budowlanych mogą być wystawione na zakres pracy w temperaturach wynoszących od -34°C do $+58^{\circ}\text{C}$ (w przypadku powierzchni jasnych, lśniących), a w niektórych przypadkach nawet do $+82^{\circ}\text{C}$ (dla powierzchni ciemnych) [11].

Połączenia klejone są projektowane zazwyczaj w taki sposób, aby spoina klejowa przenosiła głównie naprężenia ścinające. W związku z tym, przeprowadzono analizę dynamiczno-mechaniczną pozwalającą określić zmiennosc zespolonego modułu ścinania. Badanie przeprowadzono według norm [12, 13], mocowanie próbki w aparaturze przedstawiono na rys. 2. Próbkę kleju była kondycjonowana przez 168 godzin w temp. 23°C i $\text{RH}=50\%$, zgodnie z [14]. Następnie, poddana została naprężeniom ścinającym w aparaturze DMA 861e firmy Mettler-Toledo. Zmienna siła ścinająca wynosiła $\pm 14\text{ N}$, a jej częstotliwość 1 Hz . Badania prowadzone były w zakresie temperatur od -65°C do 160°C , a przyrost temperatury wynosił $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Badanie DMTA pozwala na określenie modułu zachowawczego G' oraz modułu stratno-

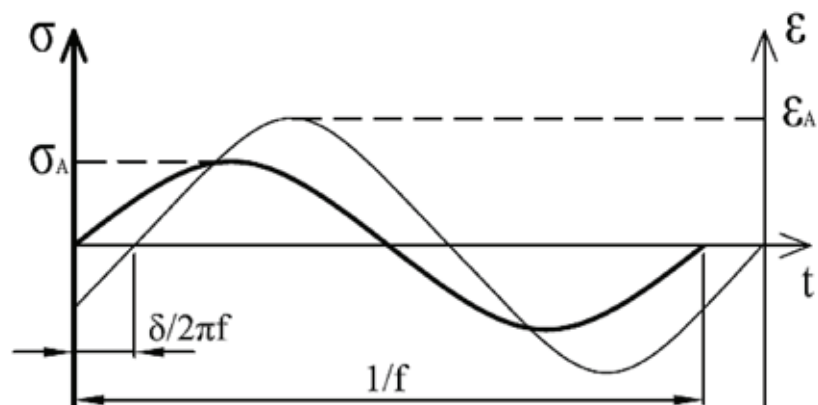
ści G'' w funkcji temperatury. Moduł zachowawczy jest proporcjonalny do ilości energii zgromadzonej w próbce poddanej odkształceniom. Moduł stratności z kolei jest proporcjonalny do energii rozproszonej w formie ciepła i tarcia [15, 16]. Iloraz obu modułów, wyrażony równaniem (1), określany jest jako współczynnik stratności i jest stosowany jako miara tłumienia w układzie lepko-sprężystym.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1)$$

W czasie badania próbka jest poddawana określonym naprężeniom o przebiegu sinusoidalnym i analizowane są równocześnie jej odkształcenia, patrz rys. 3. Pomiędzy funkcjami naprężeń i odkształceń powstaje pewne przesunięcie fazowe δ . Jeżeli przesunięcie fazowe jest nieznaczne ($\delta \rightarrow 0$) to materiał jest uważany za doskonałe ciało sprężyste. Wraz ze wzrostem przesunięcia fazowego wzrasta lepkość materiału. Zależność tą można odnieść bezpośrednio do wzoru (1), dzięki czemu można zauważyć, że im mniejszy iloraz modułu stratności do modułu zachowawczego, tym bardziej sprężysta jest charakterystyka materiału. Na podstawie analizy możliwe jest wyznaczenie zespolonego modułu ścinania z wzoru (2).



Rys. 2. Aparatura badawcza (po lewej) oraz mocowanie próbki podczas badania DMTA (po prawej)
 Fig. 2. Research equipment (on the left) and fixing of the specimen during the test DMTA (on the right)



Rys. 3. Przesunięcie fazowe

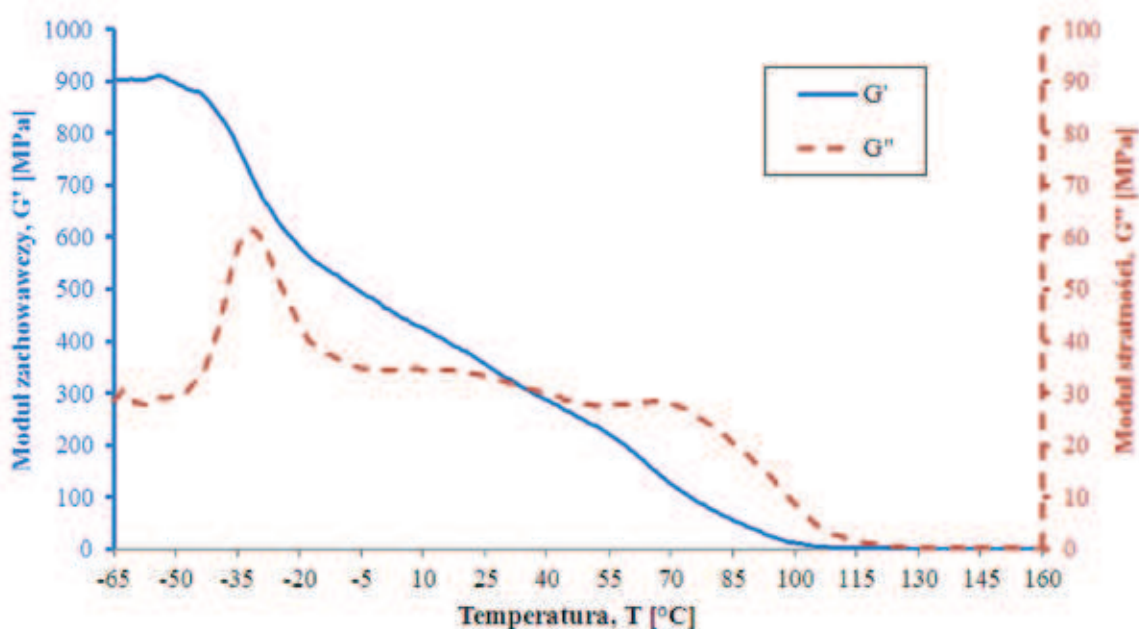
Fig. 3. Phase shift

$$G^* = G' + iG''$$

(2) 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

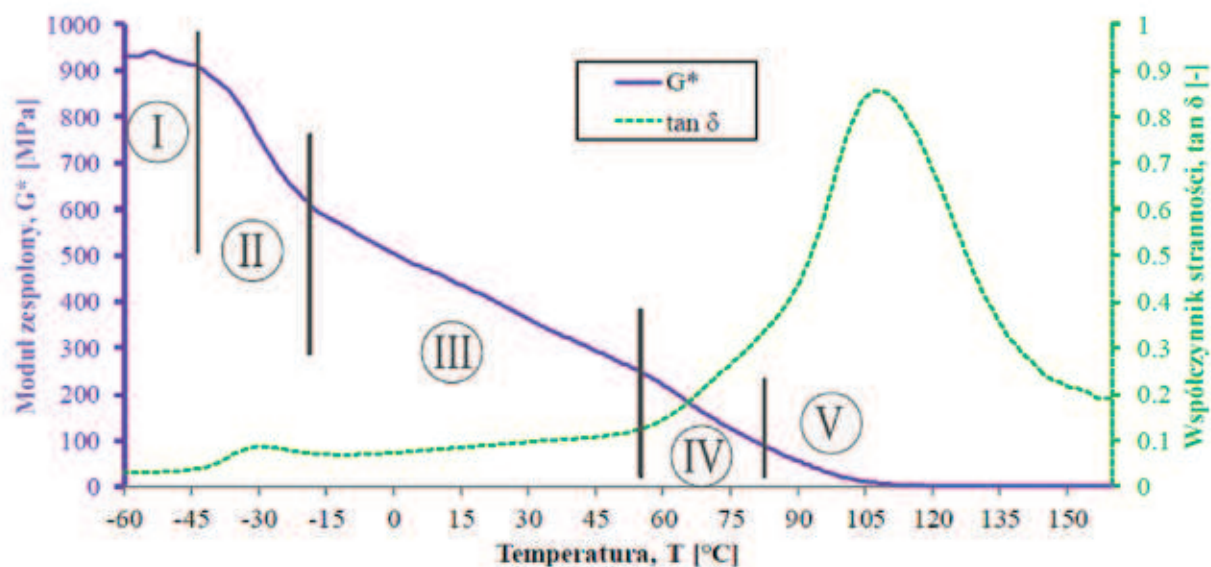
Wyniki DMTA pozwalają również na określenie temperatury zeszklenia (T_g), a więc przejścia z stanu szklanego w stan lepkosprężysty kleju - oznaczana jest w przedziale II, patrz rys. 1.

Dane w formie termogramów, odczytane przy pomocy reometru przedstawiono na rys. 4. Na rys. 5 przedstawiono obliczony, zespolony moduł ścinania wraz z zaznaczonymi przedziałami fizykochemicznymi oraz współczynnik stratności.



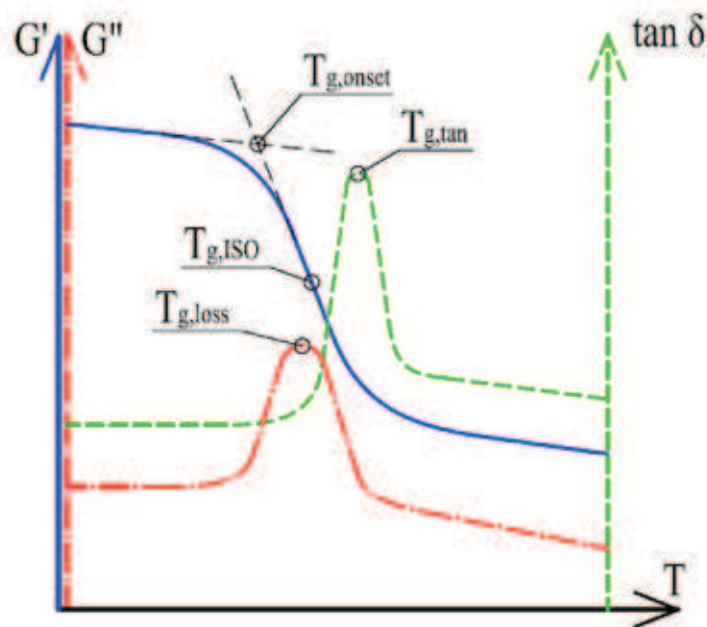
Rys. 4. Moduł zachowawczy i stratności

Fig. 4. Storage and loss modulus

Rys. 5. Zastępczy moduł ścinania i $\tan \delta$ Fig. 5. Complex modulus of shear and $\tan \delta$

Niewielka wartość modułu stratności G'' w stosunku do modułu zachowawczego G' (rys. 4) powoduje, że moduł G'' w nieznacznym stopniu wpływa na wartość i przebieg zespolo-

nego modułu ścinania G^* (rys. 5). Oznacza to, że podczas analizy niewielka ilość energii była dyssypowana z układu. W temperaturze $-31,6^\circ\text{C}$ widoczne jest ekstremum modułu G'' , co po-



Rys. 6. Temperatury zeszklenia

Fig. 6. Glass transition temperatures

krywa się z strefą nagłego spadku modułu zachowawczego G' . W kleju następują wówczas zmiany właściwości fizycznych związanych z przejściem materiału z przedziału szklistego w stan lepkosprężysty [4, 7, 17, 18]. Nie można jednak wprost oznaczyć jednoznacznej temperatury, która stanowiłaby granicę między tymi przedziałami. Wg normy [19], temperaturę zeszklenia $T_{g,ISO}$ oznacza się w miejscu przegięcia, czyli największego spadku, modułu zachowawczego G' . Inne opracowania literaturowe [4, 17, 18] wskazują jednak, że istnieje kilka faz przejścia ze stanu szklistego w stan lepkosprężysty. Temperatura $T_{g,onset}$ oznaczona w miejscu styku siecznych modułu G' , związana jest z mechanizmem zniszczenia materiału – poniżej tej temperatury zniszczenia ma charakter kruchy i nagły [17, 18]. $T_{g,loss}$ oznaczona w miejscu pikę modułu stratności jest powiązana z nagłą zmianą właściwości fizycznych, czyli m.in. znacznego spadku modułu zachowawczego G' . Przyjmuje się, że jest to temperatura, w której rozpoczynają się ruchy segmentalne obejmujące koherentne ruchy atomów w łańcuchu polimeru [7, 17, 18]. Temperatura zeszklenia wyznaczona w miejscu lokalnego ekstremum współczynnika stratności $T_{g,tan}$ daje z kolei największą zbieżność z wynikami analiz DSC (ang. differential scanning calorimetry) [4, 17]. Na rys. 6 przedstawiono w sposób graficzny miejsca oznaczenia temperatury zeszklenia, a ich wartości zestawiono w Tab. 2.

niu tej temperatury, zastępczy moduł ścinania znacznie spada z wartości 912 MPa do 605 MPa w temperaturze $-18,1^{\circ}\text{C}$ – region zeszklenia (II przedział). Oznacza to, że zmiana wartości zastępczego modułu ścinania na każdy 1°C wynosi $\Delta G^* = -11,8 \text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$. Powyżej temperatury $-18,1^{\circ}\text{C}$ następuje zakres w pełni lepkosprężystej pracy materiału. Moduł G^* maleje wówczas od wartości 605 MPa aż do 243 MPa w temperaturze 56°C , co daje $\Delta G^* = -4,9 \text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$. Powyżej 56°C widoczna jest jeszcze większa zmiana zastępczego modułu ścinania aż do temperatury $83,1^{\circ}\text{C}$ – przedział IV – dla którego $\Delta G^* = -5,8 \text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$. W przedziale V następuje już wolniejszy spadek sztywności do momentu osiągnięcia temperatury $108,2^{\circ}\text{C}$, powyżej której klej ma właściwości ciała lepkiego. Temperatura $108,2^{\circ}\text{C}$ pokrywa się z największą wartością współczynnika stratności $\tan \delta = 0,857$.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonego badania DMTA uzyskano zespolony moduł ścinania kleju metakrylowego dla zakresu temperatur $-65 \div 160^{\circ}\text{C}$ przy częstotliwości wymuszenia 1 Hz i szybkości przyrostu temperatury $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na podstawie analizy wyodrębniono pięć przedziałów temperaturowych pracy kleju. Najstabilniejszym okazał się przedział III – stan wysokoelastyczny, w zakresie temperatur $-18,1 \div 56,0^{\circ}\text{C}$. Mimo

Tab. 2. Charakterystyczne temperatury zeszklenia z DMTA

Tab. 2. Characteristic glass transition temperatures from DMTA

$T_{g,onset}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{g,ISO}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{g,loss}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{g,tan}$ $^{\circ}\text{C}$
-45,2	-33,7	-31,6	-29,3

Na rys. 5 oprócz zmiany zespolonego modułu ścinania G^* i współczynnika stratności $\tan \delta$, oznaczono poszczególne przedziały właściwości polimerów. Przedział I, a więc zakres temperatur, w których klej ma charakterystykę sztywną i kruchą, występuje aż do $-44,1^{\circ}\text{C}$. Po przekrocze-

wszystko następuje wówczas istotna zmiana sztywności materiału. Uzyskana wartość zespolonego modułu ścinania może stanowić składową model materiałowego kleju, wykorzystanego w połączeniu poddanemu obciążeniom zmęczeniowym. Wyznaczono również cztery

wartości temperatury zeszklenia T_g kleju, w oparciu o opracowania literaturowe i normowe [4, 17, 18, 19]. W dalszym etapie planuje się wykonanie analizy DSC, w celu dokładnego określenia charakterystycznych temperatur zeszklenia, krystalizacji czy topnienia. W ramach dalszych prac planuje się przeprowadzenie badań dla szerokiego spektrum częstotliwości wymuszeń oraz różnych szybkości przyrostu temperatury.

BIBLIOGRAFIA

1. Sperling L. H.: *Introduction to Physical Polymer Science*. Wyd. Wiley-Interscience, Pennsylvania 2006, s.8-10.
2. Katunin A.: *Ocena trwałości zmęczeniowej laminatów polimerowych w stanie lepkosprężystym z uwzględnieniem zjawisk cieplnych*. Politechnika Śląska, Gliwice 2012, s. 35-36.
3. Gooch J. W.: *Encyclopedic. Dictionary of Polymers*. Wyd. Springer, 2007, s. 410.
4. Menczel J. D., Prime R. B.: *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*. Wyd. Wiley-Interscience, New Jersey 2009, s.387-424.
5. Haponiuk J.: *Polimery amorficzne*. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011.
6. Cowie J.M.G., Arrighi V.: *Polymers:chemistry and physics of modern materials*. 3rd edition, Wyd. Nelson Thornes, Cheltenham 2007, s.247-249, 287.
7. Maciejewska M.: *Wyznaczanie temperatury zeszklenia polimerów*. Instrukcja laboratorium, Politechnika Łódzka, Łódź 2009.
8. Rabek J. F.: *Współczesna wiedza o polimerach*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008, s.92-96.
9. ITW Engineering Polymers: *Technical Data Sheet – PLEXUS MA420*. Irlandia 2017.
10. ITW Engineering Polymers: *Technical Service Report – Adhesive Testing*. Massachusetts 2010.
11. PN-EN 1991-1-5: 2005: *Oddziaływania na konstrukcje. Część 1-5: Oddziaływania ogólne. Oddziaływania termiczne*.
12. PN-EN ISO 6721-1: 2006: *Tworzywa sztuczne - Oznaczanie dynamicznych właściwości mechanicznych. Część 1: Zasady ogólne*.
13. ISO 6721-6: 1996: *Plastics - Determination of dynamic mechanical properties. Part 6: Shear vibration - Non-resonance method*.
14. PN-EN ISO 291: 2010: *Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania*.
15. Andrzejewski J., Szostak M.: *Ocena jakości polietylenowych elementów konstrukcyjnych, z wykorzystaniem klasycznych badań wytrzymałościowych oraz analizy termicznej*. Przetwórstwo Tworzyw 2012, nr 5 (149)/18, s. 397-403.
16. Budzynowski T., Kucharczyk W.: *Wpływ obróbki cieplno-chemicznej i cieplnej na właściwości dynamiczno-mechaniczne staliwa stopowego*. Autobusy 2016, nr 6, s. 817-820.
17. Turi E.A.: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Second Edition, Volume I, Academic Press, Brooklyn, New York, 1997, s.980.
18. TA Instruments: *Measurement of the Glass Transition Temperature Using Dynamic Mechanical Analysis*. www.tainstruments.com/pdf/literature/TS64.pdf, (dostęp 04.07.2018)
19. ISO 6721-11: 2012: *Plastics - Determination of dynamic mechanical properties. Part 11: Glass transition temperature*.