

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Ocena wybranych kompozycji klejowych do klejów strukturalnych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej

AGNIESZKA BUTWIN, ZBIGNIEW CZECH

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ, INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania procesu sieciowania kompozycji klejowych do klejów strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W tym celu opracowano skład jakościowy i ilościowy prekursora samoprzylepnego kleju strukturalnego (S-PSA), a w następnym etapie utworzono kompozycje klejowe z prekursora, żywicy epoksydowej oraz wybranych utwardzaczy utajonych.

Study of the chosen adhesive compositions of structural adhesives using differential scanning calorimetry (DSC)

ABSTRACT

Research of crosslinking process of adhesive composition to structural adhesives of pressure-sensitive properties was conducted using differential scanning calorimetry (DSC). For that purpose there was obtained a precursor of pressure-sensitive structural adhesive (S-PSA) and in the next steps this adhesive was modified using epoxy resin and crosslinking agent.

1. WSTĘP

Kleje strukturalne, zwane też klejami konstrukcyjnymi, są produkowane na świecie od ponad 50 lat i przeznaczone są do tworzenia trwałych i wysoko wytrzymałych połączeń różnego typu materiałów (metalowych, szklanych, z drewna oraz tworzyw sztucznych). Powszechnie stosuje się je m.in. w budownictwie czy przemyśle motoryzacyjnym, gdzie niejednokrotnie zastępują lub wzmacniają tradycyjne połączenia za pomocą śrub, nitów czy wkrętów. Najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi klejami strukturalnymi są kleje na bazie żywic epoksydowych. Występują one przeważnie jako jedno- lub dwuskładnikowe kompozycje. Dwuskładnikowe kleje epoksydowe, po wymieszaniu płynnych komponentów, tj. żywicy epoksydowej z utwardzaczem dają trwałe połączenie już po kilku minutach od wymieszania składników. Natomiast jednoskładnikowe kleje epoksydowe mogą być utwardzane termicznie (w temperaturze nawet do 200°C) lub też pod wpływem promieniowania UV. Oprócz najliczniejszej grupy klejów epoksydowych znane są także i stosowane kleje cyjanoakrylanowe, fenolowe lub poliuretanowe [1]. Jednakże najwyższą wytrzymałość na ścinanie w połączeniach klejowych wykazują kleje epoksydowe. Jak już wspomniano kleje strukturalne występują w postaci jedno- lub kilkuskładnikowych kompozycji płynnych, mogą jednak również występować jako pasty, proszki lub filmy klejowe. Od kilku lat przedmiotem zainteresowań zagranicznych koncernów produkujących kleje konstrukcyjne są samoprzylepne taśmy strukturalne. Tego typu produkty łączą w sobie zalety klejów samoprzylepnych (doskonała natychmiastowa przyczepność do różnego typu podłoży i dogodna postać użytkowa produktu, tj. dwustronna taśma samoprzylepna) z zaletami klejów strukturalnych (wysoka wytrzymałość spoiny klejowej na ścinanie). Samoprzylepne kleje strukturalne w postaci dwustronnych taśm beżośnikowych są produktami unikatowymi, zarówno na rynku krajowym jak i europejskim. Jak dotąd wytwarzane są tylko dwa rodzaje takich taśm przez amerykański koncern 3M tj.: taśma strukturalna SBT (Structural Bonding Tapes) oraz VHB (Very High Bond). Taśma SBT jest klejem epoksydowym o niskich właściwościach samoprzylepnych, natomiast VHB jest pianką poliakrylanową. Oba produkty przeznaczone są do łączenia elementów metalowych i szklanych w podwyższonej temperaturze (140°C÷150°C) [2, 3]. W Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie trwają prace nad technologią otrzymywania nowych samo-

przylepnych taśm strukturalnych, o lepszych właściwościach samoprzylepnych w porównaniu z produktami firmy 3M i przeznaczonych do utwardzania w temperaturze 120°C÷140°C. W tym celu opracowano sposób otrzymywania prekursora samoprzylepnego kleju strukturalnego, który pod względem chemicznym jest mieszaniną poli(akrylanu 2-etyloheksylu) oraz kopolimeru metakrylanu glicydylu, akrylanu 2-hydroksyetylu i akrylanu 2-etyloheksylu otrzymywaną w procesie kopolimeryzacji wolnorodnikowej. W zamyśle autorów poli(akrylan 2-etyloheksylu) jest składnikiem kompozycji klejowej odpowiedzialnym w głównej mierze za jej dobre właściwości samoprzylepne, ze względu na niską temperaturę zeszklenia (-70°C). Natomiast kopolimer metakrylanu glicydylu z akrylanem hydroksyetylu i akrylanem 2-etyloheksylu jest komponentem zapewniającym kompatybilność mieszaniny poliakrylanów z żywicą epoksydową oraz bierze udział w procesach utwardzania z powodu obecności grup epoksydowych oraz hydroksylowych. Mieszanina prekursora samoprzylepnego kleju strukturalnego z wytypowaną żywicą epoksydową oraz utwardzaczem, stanowi kompozycję klejową do otrzymywania klejów strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych. Przeprowadzono badania procesu sieciowania kilku kompozycji klejowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w celu oceny ich przydatności do otrzymywania klejów strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych. Badania metodą DSC miały wykazać zachodzenie reakcji sieciowania w pożądanym zakresie temperatur (120°C ÷ 150°C) oraz występowanie charakterystycznej dla polimerów o właściwościach samoprzylepnych- temperatury zeszklenia w zakresie -70°C ÷ -20°C.

2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Prekursor samoprzylepnego kleju strukturalnego otrzymano w efekcie polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanu 2-etyloheksylu (60 % wag.), metakrylanu glicydylu (23% wag.) oraz akrylanu 2-hydroksyetylu (17 % wag.) w obecności 2,2'-azobisisobutyronitrylu (AIBN; 0,1 % wag.) jako inicjatora polimeryzacji w octanu etylu jako rozpuszczalniku. Wszystkie monomery (o czystości technicznej) pochodziły z firmy BASF (Niemcy). Zawartość polimeru w mieszaninie z rozpuszczalnikiem wynosiła 50 % wag. Mieszaninę monomerów dozowano do reaktora przez 2 h po czym reakcję polimeryzacji prowadzono 5 h. Uzyskaną mieszaninę polimerów oznaczono akronimem S-PSA-8. Dodatkowo przeprowadzono polimeryzację ww. monomerów w obecności kwasu akrylowego (1%

wag., kosztem zmniejszonej ilości akrylanu 2-etyloheksylu w porównaniu z S-PSA-8) w identycznych warunkach. Obecność grupy karboksylowej w łańcuchu polimeru, z założenia, miała wpłynąć korzystnie na proces sieciowania kompozycji klejowej. Drugi z prekursorów samoprzylepnego kleju strukturalnego oznaczono symbolem S-PSA-8+A. Kompozycje klejowe do otrzymywania klejów strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych utworzono poprzez zmieszanie uzyskanych prekursorów z żywicą epoksydową Epidian 4 (Z. Ch. Organika Sarzyna S.A. Nowa Sarzyna) (1 : 1 cz. wag.) oraz odpowiednim dodatkiem utwardzacza. Jako utwardzacze stosowano: i) 2-etylo-4-metyloimidazol w ilości 4% wag. (EMI-24, Air Products, USA), ii) 4,4'-izopropylideno-difenol (5% wag. ; G-92; Worleé, Niemcy), iii) modyfikowaną poliaminę (5% wag.; Ancamine 2014 AS, Air Products, USA) oraz iv) dicyjanodiamid (5% wag.; Fluka, Niemcy) wraz z przyspieszaczami: pochodną imidazolu w ilości 2% wag. (G-91; Worleé, Niemcy) lub modyfikowaną poliaminę Ancamine 2014 w ilości 2% wag. Wyznaczono lepkość otrzymanych mieszanin polimerów oraz ich kompozycji z żywicą epoksydową za pomocą wiskozymetru Brookfielda (model DV-II ProExtra) w 23°C, a także określono ich równoważnik epoksydowy wg normy EN ISO 3001 (wyników nie zamieszczono w artykule). Następnie wolne od rozpuszczalnika kompozycje klejowe poddano badaniom procesu sieciowania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej na aparacie DSC Q 100 firmy TA Instruments (USA), w zakresie temperatur (-90°C) ÷ (250°C), szybkość ogrzewania próbek 10°C/min. Wyznaczono w ten sposób temperaturę zeszklenia otrzymanych polimerów, temperaturę początku sieciowania, szczyt temperaturowy reakcji oraz całkowity efekt cieplny reakcji sieciowania.

3. WYNIKI

W Tabeli 1 przedstawiono temperatury zeszklenia homopolimerów GMA, HEA, 2-EHA, których mono-

Tabela 1. Temperatury zeszklenia homopolimerów akrylanowych

Monomer	Temperatura zeszklenia homopolimeru [°C]
Metakrylan glicydylu (GMA)	+37
Akrylan 2-hydroksyetylu (HEA)	-15
Akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA)	-70
Kwas akrylowy (AA)	+106

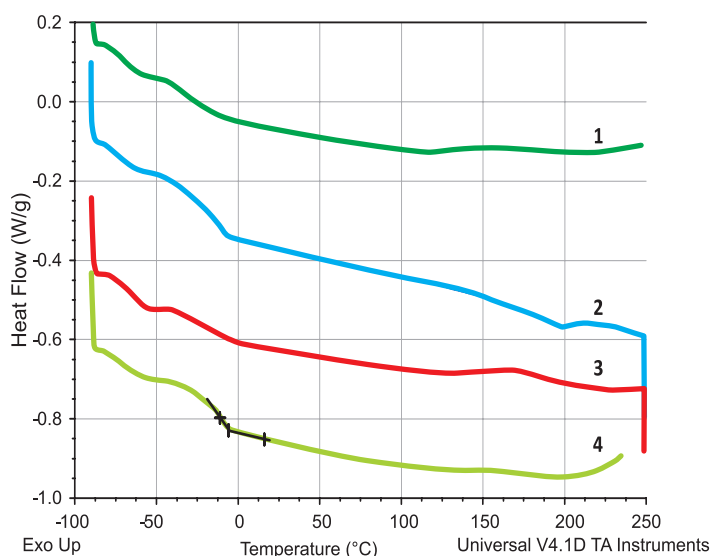
mery zastosowano w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej.

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów lepkości (23°C) oraz analizę procesu sieciowania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Przedstawiono również termogram DSC dwóch rodzajów prekursorów samoprzylepnego kleju strukturalnego oraz ich kompozycji z żywicą Epidian 4 (Rys.1).

Tabela 2. Lepkość prekursorów samoprzylepnych klejów strukturalnych i ich kompozycji z żywicą epoksydową oraz wyniki analizy procesu sieciowania metodą DSC

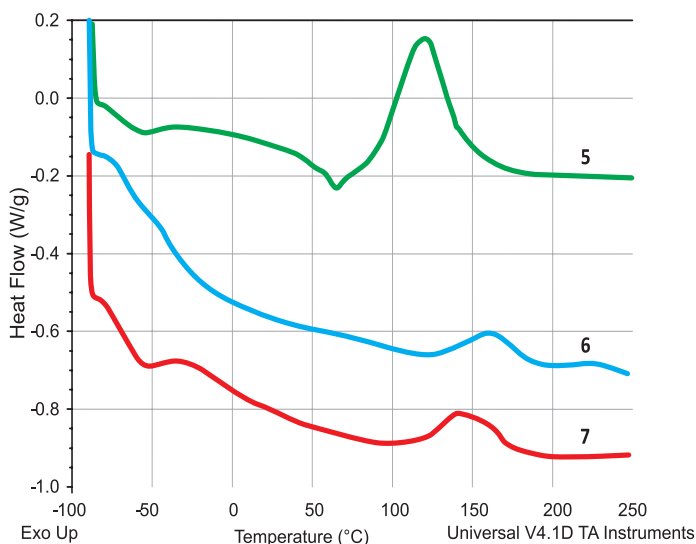
Lp.	Prekursor lub kompozycja klejowa	Lepkość w 23°C [Pa·s]	T _g [°C]	
			T _{g1}	T _{g2}
1	S-PSA-8	8,1	-70	-35
2	S-PSA-8 / Epidian 4*	16,5	-70	-11
3	S-PSA-8 + A	9,2	-66	-25
4	S-PSA-8 + A / Epidian 4*	18,3	-69	-11

*stosunek komponentów – 1 : 1 cz. wag.; T_g – temperatura zeszklenia mieszaniny polimerów wyznaczona metodą DSC; T_p – temperatura początku sieciowania; T_m – szczyt temperaturowy reakcji; ΔH – całkowity efekt cieplny reakcji;



Rysunek 1. Zestawienie termogramów DSC : (1) prekursor samoprzylepnego kleju strukturalnego S-PSA-8; (2) kompozycja klejowa S-PSA-8/Epidian 4 (1 : 1 cz. wag.); (3) prekursor samoprzylepnego kleju strukturalnego S-PSA-8+A; (4) kompozycja klejowa S-PSA-8+A/Epidian 4 (1 : 1 cz. wag.)

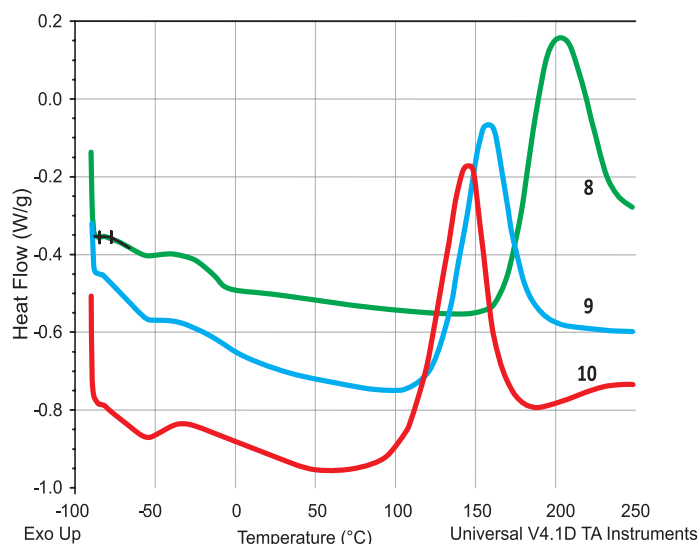
Rysunki 2 i 3 przedstawiają zestawienia termogramów DSC kompozycji klejowych na bazie S-PSA-8 i Epidian 4 z poszczególnymi utwardzaczami i/lub przyspieszaczami procesu sieciowania. Natomiast w Tabelach 3 i 4 zaprezentowano wyniki analizy procesu sieciowania metodą DSC.



Rysunek 2. Zestawienie termogramów DSC kompozycji klejowych na bazie S-PSA-8/Epidian 4 (1: 1 cz. wag.) z utwardzaczami: (5) 2-etylo-4-metyloimidazol, EMI-24; (6) 4,4'-izopropylidenodifenol, G-92; (7) modyfikowana poliamina, Ancamine 2014 AS

4. DYSKUSJA

Uzyskane wyniki analizy termicznej prekursora samoprzylepnego kleju strukturalnego S-PSA- 8 potwierdzają powstanie podczas polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny dwóch polimerów: homopolimeru akrylanu 2-etyloheksylu, o czym świadczy temperatura zeszklenia T_{g1} (-70°C), i prawdopodobnie kopolimeru GMA/HEA/2-EHA o temperaturze zeszklenia T_{g2} (-35°C), (Tab. 2, Rys. 1). Natomiast z analizy krzywej DSC (Rys. 1) dla prekursora S-PSA-8+A, w którym dodatkowo obecne są jeszcze grupy karboksylowe w łańcuchu bocznym pochodzące od kwasu akrylowego wynika, iż doszło do powstania mieszaniny dwóch rodzajów kopolimerów: 2-EHA/AA o temperaturze zeszklenia T_{g1} (-66°C) (niższej w porównaniu do homopolimeru akrylanu 2-etyloheksylu) oraz GMA/HEA/2-EHA/AA o temperaturze zeszklenia T_{g2} (-25°C). Dodatek żywicy epoksydowej Epidian 4 do prekursora w stosunku równowagowym podwyższa nieco drugą temperaturę zeszklenia kompozycji do (-11°C). Analizując ww. kompozycje klejowe oraz same prekursory samoprzylepnych klejów strukturalnych metodą DSC nie stwierdzono reakcji sieciowania zachodzących z udziałem grup epoksydowych i hydroksylowych ani grup epoksydowych i karboksylowych, występujących w S-PSA-8+A. Z tego też względu w kolejnych etapach badań stosowano tylko prekursor S-PSA-8. Jako związki sieciujące do kompozycji klejowych wytypowano utwardzacze utajone, zdolne do reakcji z grupą epoksydową w podwyższonej temperaturze: 2-etylo-4-metyloimidazol, 4,4'-izopropylidenodifenol, modyfikowaną poliaminę oraz dicyjanodiamid. Utwardzacze te są stosowane w technologii klejów, lakierów oraz powłok epoksydowych. Na rysunkach 4 ÷ 6 przedstawiono reakcje niektórych z ww. związków sieciujących z grupami epoksydowymi.



Rysunek 3. Zestawienie termogramów DSC kompozycji klejowych na bazie S-PSA-8/Epidian 4 (1: 1 cz. wag.) z utwardzaczami: (8) dicyjanodiamid; (9) dicyjanodiamid z przyspieszczem – pochodną imidazolu G-91; (10) dicyjanodiamid z przyspieszczem – modyfikowana poliamina Ancamine 2014 AS

Tabela 3. Wyniki analizy procesu sieciowania metodą DSC kompozycji klejowych na bazie prekursora S-PSA-8 i żywicy epoksydowej Epidian 4

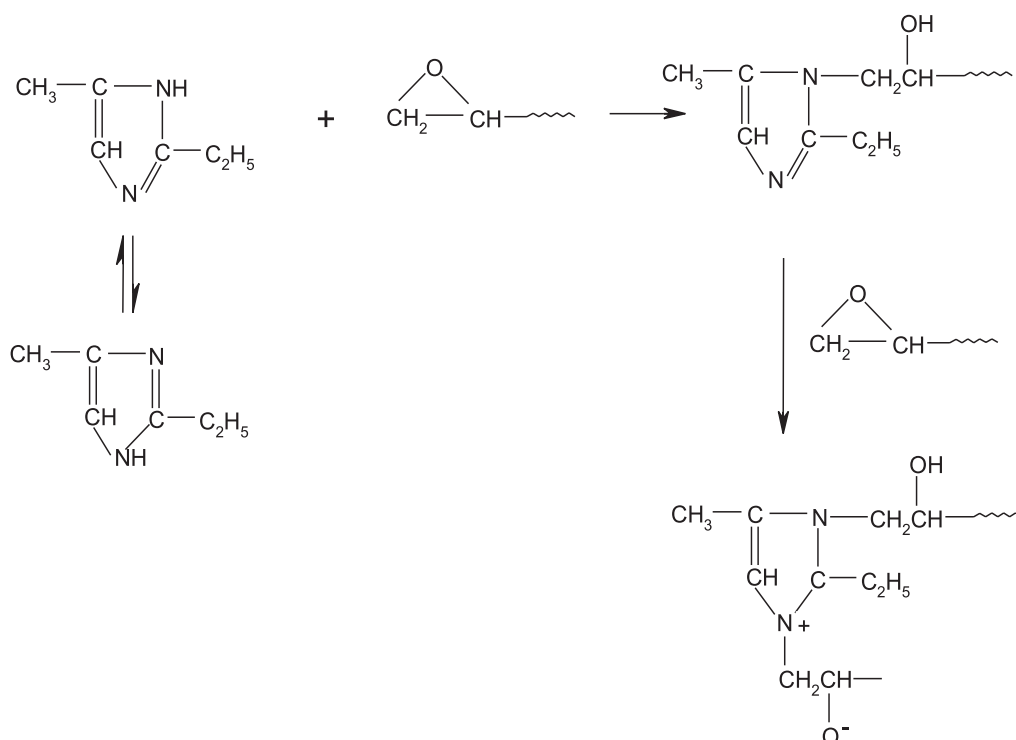
Lp.	Utwardzacz		T_g [°C]		Temperatura reakcji sieciowania [°C]		ΔH [J/g]
	Rodzaj	[% wag.]	T_{g1}	T_{g2}	T_p	T_m	
5	2-etylo-4-metyloimidazol (EMI-24)	4,0	- 70	- 10	88	120	94,32
6	4,4'-izopropylidenodifenol (G-91)	5,0	- 66	- 11	131	161	14,15
7	modyfikowana poliamina (Ancamine 2014 AS)	5,0	- 66	- 11	117	143	22,42

Badanie procesów sieciowania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej kompozycji klejowych 5÷7 (Tab. 3) wykazało, że reakcje sieciowania grup epoksydowych przy udziale imidazolu EMI-24 zachodzą w niższych temperaturach (od 88°C) niż przy udziale modyfikowanej poliaminy Ancamine 2014 AS (117°C) czy pochodnej fenolu G-92 (131°C). Reakcje grup epoksydowych z EMI-24 odznaczają się wysokim całkowitym efektem energetycznym ($\Delta H = 94 \text{ J/g}$) co prawdopodobnie świadczy pośrednio o wyższym stopniu utwardzenia kompozycji klejowej z jego udziałem. Kolejny z zastosowanych utwardzaczy tj. dicyjanodiamid, reaguje z grupami epoksydowymi kompozycji klejowej w jeszcze wyższej temperaturze niż modyfikowana poliamina Ancamine 2014 AS czy pochodna fenolu G-92, tj. 170°C, a szczyt temperatury reakcji oznaczony metodą DSC, to 197°C (Tab. 4). Ze względów technologicznych dla klejów

strukturalnych o właściwościach samoprzylepnych, takie warunki utwardzania spoin są praktycznie nieakceptowane, ponieważ w tak wysokich temperaturach przy długotrwałym procesie utwardzania, możliwa jest degradacja składnika poliakrylanowego kleju. W celu przyspieszenia reakcji grup epoksydowych z dicyjanodiamidem i obniżenia temperatur utwardzania zastosowano pochodną imidazolu G-91 lub modyfikowaną poliaminę Ancamine 2014 AS. Niewielki dodatek przyspieszaczy, tj. 2% wag., pozwolił na obniżenie temperatury początku sieciowania z 170°C do 111°C (kompozycja klejowa 10) i 127°C (kompozycja klejowa 9, Tab. 4). Na podstawie wartości efektu energetycznego reakcji można wnioskować, że prawdopodobnie najwyższy stopień usieciowania uzyskano w przypadku kompozycji klejowych utwardzanych dicyjanodiamidem i modyfikowaną poliaminą (około 150 J/g). Dicyjanodiamid

Tabela 4. Wyniki analizy procesu sieciowania metodą DSC kompozycji klejowej na bazie prekursora S-PSA-8 i żywicy epoksydowej Epidian 4, zawierającej 5% wag. dicyjanodiamidu jako utwardzacza oraz wskazane przyspieszacze

Lp.	Przyspieszacz [% wag.]		T_g [°C]		Temperatura reakcji sieciowania [°C]		ΔH [J/g]
	Rodzaj	[% wag.]	T_{g1}	T_{g2}	T_p	T_m	
8	—	—	- 65	- 12	170	197	141,5
9	pochodna imidazolu (G-91)	2,0	- 69	- 11	127	156	133,3
10	modyfikowana poliamina (Ancamine 2014 AS)	2,0	- 66	- 11	111	144	148,7



Rysunek 4. Mechanizm reakcji 2-etylo-4-metyloimidazolu z grupami epoksydowymi [4]

jednakże spodziewane reakcje pomiędzy grupami epoksydową i hydroksylową oraz epoksydową i karboksylową. Spośród zastosowanych utwardzaczy najlepszy okazał się dicyjanodiamid z przyspieszaczem – modyfikowaną poliaminą Ancamine 2014 AS – w tym wypadku szczyt temperaturowy reakcji wynosi 144°C i mieści się w pożądanym zakresie temperatur do utwardzania gotowych kompozycji klejowych. Prawdopodobnie również ze względu na najwyższy efekt energetyczny reakcji, około 150 J/g, ten układ utwardzaczy daje kompozycje klejowe o najwyższym stopniu usieciowania, co przypuszczalnie korzystnie wpłynie na właściwości wytrzymałościowe otrzymywanych klejów strukturalnych. Dobrym również

utwardzaczem okazał się 2-etylo-4-metyloimidazol (EMI-24). Przy użyciu tego związku możliwe jest utwardzenie kompozycji klejowej (z najwyższą szybkością) w temperaturze 120°C, na co wskazuje szczyt temperaturowy reakcji. Jednakże stopień usieciowania jest mniejszy w porównaniu z dicyjanodiamidem i modyfikowaną poliaminą.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań procesu sieciowania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, wytypowano dwa utwardzacze do kompozycji klejowych przeznaczonych na kleje strukturalne o właściwościach samoprzylepnych: dicyjanodiamid wraz z modyfikowaną poliaminą Ancamine 2014 AS oraz 2-etylo-4-metyloimidazol.

LITERATURA

- [1] Hussey B, Wilson J., Structural Adhesives. Directory and Databook, Londyn, UK, Chapman&Hall, 2010, 6-8,
- [2] Patent WO 073330, 2005,
- [3] Patent U.S. 5593759, 1997,
- [4] Petrie E., Epoxy Adhesive Formulations, New York, McGRAW-HILL, 2006, 106,
- [5] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., Chemia i technologia żywic epoksydowych, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002, 202-206.