

Anna RUDAWSKA¹, Piotr FILIPEK¹, Beata KOWALSKA²

¹ dr hab. inż. Anna Rudawska, prof. PL, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: a.rudawska@pollub.pl

¹ inż. Piotr Filipek, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: malydyrek@wp.pl

² dr hab. inż. Beata Kowalska, prof. PL, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, e-mail: b.kowalska@pollub.pl

Wybrane zagadnienia modyfikacji kompozycji klejowych epoksydowych

Streszczenie: W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia związane z modyfikacją kompozycji klejowych epoksydowych. Analizie poddano kompozycje klejowe złożone z żywicy epoksydowej Epidian 53 z pięcioma rodzajami utwardzaczy: PAC, Z1, PF, TFF, ET oraz z nanonapełniaczem w postaci montmorylonitu Nanobent ZR2. Przygotowano dwa warianty kompozycji: w jednym wariacie kompozycje składały się z żywicy epoksydowej i utwardzacza, w drugim wariacie zawierały żywicę epoksydową, utwardzacz oraz napełniacz. Zastosowano różne udziały masowe tych utwardzaczy, wybierając z zakresów proponowanych przez producentów oraz określoną ilość napełniacza. Zauważono, że największą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano w przypadku kompozycji epoksydowych zawierających utwardzacz PF. Dotyczyło to kompozycji bez napełniacza oraz zawierających napełniacz Nanobent ZR2.

Słowa kluczowe: kompozycja klejowa epoksydowa, żywica epoksydowa, utwardzacz, nanonapełniacz, montmorylonit

THE CHOSEN ISSUES OF EPOXY COMPOUNDS MODIFICATION

Abstract: This article presents the selected issues of the modification of the epoxy adhesive compounds. The adhesive compounds compounded with Epidian 53 epoxy resin and 5 types of hardeners: PAC, Z1, PF, TFF, ET and ZR 2 montmorillonite filler were investigated. Two variants of composition were prepared: in the first variant the epoxy compounds contain the epoxy resin and hardener, in the second the epoxy compounds contain the epoxy resin, hardener and filler. Various mass fraction of hardeners was used which was selected from the ranges offered by the producers and specified mass fraction of filler was used. It was noted that the epoxy composition which contain PF hardener was obtain the highest tensile strength. It was concerned both the compositions without filler and with filler..

Key words: epoxy adhesive composition, epoxy resin, hardener, nanofiller, montmorillonite

1. WPROWADZENIE

Żywice epoksydowe od lat wykorzystywane są, jako materiały adhezyjne. Decyduje o tym bardzo wiele czynników, w tym bardzo dobra adhezja do wielu materiałów, relatywnie wysoka wytrzymałość w stanie utwardzonym, zarówno statyczna, jak i zmęczeniowa, niewielki skurcz utwardzania, odporność na działanie wielu czynników środowiska [1–3].

W celu otrzymania własności użytkowych żywice przekształca się w produkty nietopliwe oraz nierozpuszczalne przez usieciowanie

przestrzenne. Usieciowanie przestrzenne żywic epoksydowych następuje w wyniku reakcji chemicznej zawartych w żywicy grup funkcyjnych z odpowiednio dobranym utwardzaczem (środkiem sieciującym) [1,4,5].

Proces utwardzania żywicy epoksydowej jest reakcją grup epoksydowych i wodorotlenowych obecnych w cząsteczkach żywicy z aktywnymi grupami utwardzaczy. Im większa jest masa cząsteczkowa żywicy, tym mniej zawiera ona grup epoksydowych, które znajdują się tylko na obu końcach cząsteczek. Zawartość grup wodorotlenowych (alkoholowych), które występują w re-

gularnych odstępach wzdłuż całego łańcucha makrocząsteczki, jest niewielka w przypadku żywic o małej masie cząsteczkowej. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej zawartość grup wodorotlenowych początkowo zwiększa się szybko, a następnie coraz wolniej ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego żywicy epoksydowej [1].

Niektóre rodzaje żywic epoksydowych (np. żywice cykloalifatyczne oraz estry glicydylowe) nie zawierają grup wodorotlenowych, dlatego należy odpowiednio zmodyfikować utwardzacz, uwzględniając tą cechę tych żywic.

Podczas doboru odpowiedniej ilości utwardzacza należy przestrzegać pewnych wytycznych. Utwardzacze reagują z żywicami epoksydowymi w stosunkach stechiometrycznych

(z wyjątkiem utwardzaczy inicjujących polimerizację jonową) i dlatego stosuje się je w ilościach zbliżonych do stosunków wynikających z obliczeń stechiometrycznych w przeliczeniu na zawartość grup epoksydowych w żywicy i na zawartość grup funkcyjnych z czynnymi atomami wodoru w utwardzaczu [1,6–8].

Kompozycje klejowe często poddaje się procesowi modyfikacji, dzięki któremu otrzymuje się kompozycje o różnych właściwościach, dostosowanych do określonego zastosowania [9,10].

W celu modyfikacji właściwości kompozycji epoksydowych wprowadza się różnorodne dodatki, powodujące modyfikację lub zmianę właściwości [1,11–14]. Przykładowe substancje modyfikujące zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje substancji dodatkowych wprowadzanych do kompozycji epoksydowych (opracowanie własne na podstawie [1,7,12])

Table 1. The types of additives introduced into the epoxy compositions (own study based on [1,7,12])

Rodzaj substancji	Właściwości
Rozcieńczalniki	zmniejszenie lepkości kompozycji
Napełniacze	zmiana różnorodnych właściwości: przedłużenie życia kompozycji, zmniejszenie efektu egzotermicznego zmniejszenie kosztów
Środki uelastyczniające	zwiększenie elastyczności kompozycji zmniejszenie naprężeń wewnętrznych
Pigmenty i barwniki	zmiana barwy kompozycji
Plastyfikatory	zwiększenie odkształcalności zmniejszenie twardości wzrost podatności na przetwórstwo
Antyutleniacze	podwyższają odporność na starzenie oksydacyjne
Stabilizatory	podwyższenie stabilności – odporności na starzenie w warunkach użytkowania przetwórstwa oraz przechowywania
Inne środki pomocnicze	poprawa niektórych właściwości tworzywa

Interesującym sposobem modyfikacji jest modyfikacja z pomocą różnego rodzaju napełniaczy [9,11,13,14]. Wprowadzenie napełniaczy mineralnych do żywic epoksydowych wpływa korzystnie na właściwości utwardzanego tworzywa i przyczynia się do znacznego obniżenia kosztów, a w pewnych przypadkach ułatwia technologię przetwórstwa, przedłużając czas życia kompozycji oraz zmniejszając efekt egzotermiczny reakcji

sieciowania. Wprowadzenie napełniaczy korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne, m.in. na wytrzymałość na rozciąganie. Także właściwości cieplne utwardzonych żywic epoksydowych pod wpływem dodatku napełniaczy ulegają zmianom. Zwiększa się przewodność cieplna, która jest istotna na przykład podczas wykonywania dużych odlewów, natomiast maleje rozszerzalność cieplna tworzywa [1].

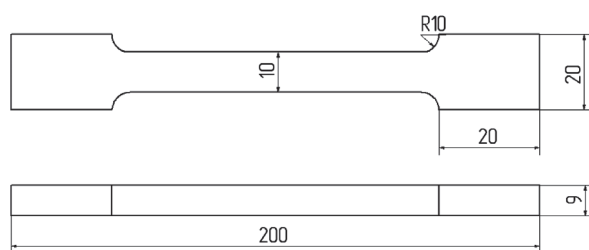
Warunkiem osiągnięcia pożądaných właściwości jest wybór właściwego rodzaju napełniacza, dobranie odpowiedniej jego postaci, granulacji i ilości w stosunku do żywicy [1].

Celem pracy było określenie wybranych właściwości mechaniczne kompozycji klejowych (w stanie utwardzonym) na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 i różnych rodzajów utwardzaczy oraz dodatku napełniacza w postaci nanonapełniacza montmorylonitu. Badania te są kontynuacją prac badawczych związanych z modyfikacją kompozycji klejowych za pomocą montmorylonitu.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Przedmiot badań

Badaniom wytrzymałościowym poddano próbki z kompozycji żywic epoksydowych z utwardzaczem oraz z dodatkiem napełniacza. Kształt i wymiary próbek wykorzystanych do badań przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wymiary próbek zastosowanych w badaniach wytrzymałościowych

Fig. 1. The dimensions of the samples used for strength tests



Rys. 2. Forma silikonowa zastosowana do tworzenia próbek kompozycji klejowych

Fig. 2. The silicone mold used to form the adhesive compositions of samples

Podczas przygotowania próbek kompozycji klejowych wykorzystano silikonową formę przedstawioną na rys. 2.

Zastosowany został także środek POLISILFORM, jako silikonowy środek oddzielający przygotowane kompozycje klejowe od formy. Produkt POLISILFORM jest to środek do zabezpieczania przed przyleganiem tworzywa do form w przetwórstwie tworzyw polimerowych i gumy. Zastępuje talk, wydłuża żywotność form silikonowych. POLISILFORM jest bezbarwny, bez zapachu, nie zawiera rozpuszczalnika. Po rozpyleniu, wytwarza na powierzchni formy cienką warstwę oleju silikonowego, działającą antyadhezyjnie.

2.2. Charakterystyka żywicy, utwardzaczy i napełniacza

Żywica

EPIDIAN 53 jest ciekłą kompozycją epoksydową o zabarwieniu od żółtego do ciemnobrązowego i charakterystycznym zapachu węglowodorów aromatycznych. Odnacza się małą lepkością i średnią reaktywnością. Uzyskuje się ją rozcieńczając żywicę EPIDIAN 5 styrenem, stosowanym w ilościach 13÷15 ns [1,15]. Utwardzanie kompozycji w podwyższonej temperaturze znacznie przyspiesza proces polireakcji. Stosowana jako klej osiąga najlepszą wytrzymałość połączeń klejowych na ścinanie przy utwardzaniu w temperaturze ok. 110°C oraz pod ciśnieniem nawet do 22,5 MPa. Dodatek styrenu powoduje zmniejszenie lepkości kompozycji zwiększając jej możliwości przetwórcze. Kompozycja jest bardzo dobrym spoiwem do laminatów szklanych i kompozytów zawierających inne rodzaje zbrojeń. Po utwardzeniu staje się dobrym materiałem elektroizolacyjnym. Może być wykorzystywana bezpośrednio w postaci handlowej lub modyfikowana dalej sposobem mieszania z różnymi napełniaczami. Służy do wykonywania (sposobem odlewania lub formowania) modeli, foremników, tłoczników itp. oprzyrządowania produkcyjnego. Stosowanymi napełniaczami mogą być: mączka kwarcowa,

porcelanowa, kaolin, talk, grafit, piasek, proszki metali, cięte włókna szklane, cement, trociny i inne materiały. W celu polepszenia wytrzymałości kompozytów wykonywanych z kompozycji EPIDIAN 53, zaleca się stosować w przetwórstwie jego spoiwa prepolimerowe zawierające 10% ilości stechiometrycznej utwardzacza Z-1, podawanego w warunkach atmosfery niezawilgoconej. Do klejenia zaś zaleca się stosować prepolimery tej kompozycji zawierającej 30% tej samej porcji utwardzacza [1].

Utwardzacze

W badaniach wykorzystano następujące utwardzacze: PAC, Z1, PF, TFF oraz ET [1,7,15,16].

Utwardzacz PAC jest to zmodyfikowany utwardzacz poliamidowy otrzymywany przez polikondensację poliaminy z dimerami estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Przeznaczony jest głównie do modyfikacji i utwardzania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych i opartych na nich kompozycji. Zwiększa on elastyczność utwardzonych kompozycji i ich odporność na uderzenia. Jest to lepka ciecz o zabarwieniu brązowym i zapachu zbliżonym do zapachu utwardzacza Z1. W temperaturze pokojowej żywotność kompozycji z tym utwardzaczem wynosi kilka godzin, a całkowite utwardzenie następuje w ciągu 4÷7 dni. Do przyspieszenia polireakcji można stosować utwardzanie w temperaturze ok. 60°C w czasie 6÷8 h. Kompozycje bogatsze w utwardzacz PAC pozwalają na otrzymanie tworzywa bardziej elastycznego, odporniejszego na uderzenia, lecz mniej twardego i mniej odpornego na działanie podwyższonej temperatury niż utwardzanie utwardzaczem Z1. Stosuje się je do klejenia konstrukcji wiotkich, narażonych na znaczne odkształcenia. Połączenia takie dobrze pracują w temperaturze poniżej 0°C [1,16].

Utwardzacz Z1 jest to ciekła wysokowrząca wieloamina aromatyczna o właściwościach silnie alkalicznych, chłonna wodę i dwutlenek węgla nawet z powietrza. Wymaga prze-

chowywania w bardzo szczelnych naczyniach, gdyż zaabsorbowana woda wchodzi w reakcję utwardzania tworząc wiązania międzycząsteczkowe. W warunkach normalnych przy ciśnieniu 1013 hPa wrze w temperaturze 277,5°C; lecz przy mniejszym ciśnieniu – około 18 hPa – gwałtownie paruje już w temperaturze 15°C. Służy przede wszystkim do utwardzania żywic małowcząsteczkowych. Jakkolwiek nadmiar utwardzacza w stosunku do ilości stechiometrycznej pozostaje w żywicy niecałkowicie związany, co pogarsza właściwości utwardzonego tworzywa, jego niedomiar zaś powoduje znaczne zmniejszenie reaktywności i również wpływa ujemnie na właściwości tworzywa: obniża własności mechaniczne, wytrzymałość cieplną, temperaturę odkształcenia cieplnego oraz odporność chemiczną. Z tych względów powinno się go dozować z dokładnością nie mniejszą $\pm 5\%$ w stosunku do ilości wyliczonej [1]. Utwardzacz Z1 stosowany jest głównie do utwardzania żywic epoksydowych i ich kompozycji [1,3,15].

Utwardzacz PF przeznaczony jest do utwardzania ciekłych żywic i kompozycji epoksydowych w temperaturze pokojowej. Utwardzacz PF stosuje się w tych przypadkach, gdzie niezbędna jest niższa lepkość i krótki czas żelowania. Wyroby epoksydowe z utwardzaczem PF są mniej elastyczne niż z utwardzaczem PAC, ale mają większą wytrzymałość cieplną i wytrzymałość na ściskanie (ok. 25%), a także większą chemoodporność [16].

Utwardzacz TFF (formaldehyd, oligomeryczny produkt reakcji z fenolem i trietylenotetraminą) jest cieczą o barwie od jasnożółtej do brązowej, o charakterystycznym zapachu aminy. Znajduje zastosowanie przy utwardzaniu kompozycji epoksydowych przeznaczonych dla budownictwa, gdzie prowadzi się prace w warunkach obniżonej temperatury, często przy wysokiej wilgotności. Dobra chemoodporność takich kompozycji w wielu środowiskach agresywnych kwalifikuje utwardzacz TFF do utwardzania wykładzin antykorozyjnych w przemyśle. Utwardzacz

TFF może być używany w miejsce utwardzacza Akfanil 50 we wszystkich tych zastosowaniach, w których jego duża reaktywność jest korzystna w procesie przetwarzania [3].

Utwardzacz ET jest utwardzaczem do ciekłych żywic epoksydowych i kompozycji na ich bazie. Można stosować go do utwardzania kitów i szpachlówek epoksydowych, posadzkowych mas wylewowych, roztworów gruntujących, klejów epoksydowych itp., jako zamiennik utwardzacza T. Jego stosunkowo niska lepkość ułatwia operację mieszania z żywicami epoksydowymi [16].

Napełniacz

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano napełniacz o dużym stopniu rozdrobnienia o nazwie handlowej NanoBent ZR2 produkowany przez Zakłady Górniczo – Metalowe „Zębiec” SA

NanoBent ZR2 jest glinokrzemianem modyfikowanym czwartorzędową solą aminową. W przypadku użycia tego typu napełniacza do słabo polarnych lub niepolarnych polimerów dla poprawy ich wzajemnej mieszalności należy zastosować kompatybilizator, np. polietylen lub polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Może być stosowany, jako dodatek o podwójnym działaniu: tiksotropującym i bio-bójczym, zalecane stężenie 1% – 4%. Dodatek tiksotropujący znacząco poprawia właściwości użytkowe kompozycji [9].

2.3. Kompozycje klejowe epoksydowe

Rodzaje kompozycji klejowych zastosowanych w badaniach zamieszczono w tabeli 2 oraz tabeli 3.

Tabela 2. Rodzaje stosowanych kompozycji klejowych w badaniach bez napełniacza
Table 2. Types of adhesive compositions used in the study without filler

Lp.	Oznaczenie kompozycji	Rodzaj żywicy	Rodzaj utwardzacza	Udział wagowy utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy	Udział wagowy napełniacza na 100 cz. wag. żywicy
1	53/PAC/100:80	Żywica epoksydowa EPIDIAN 53	PAC	80 cz. wag.	0 cz. wag.
2	53/Z1/100:10		Z1	10 cz. wag.	0 cz. wag.
3	53/PF/100:50		PF	50 cz. wag.	0 cz. wag.
4	53/TFF/100:22		TFF	22 cz. wag.	0 cz. wag.
5	53/ET/100:15		ET	15 cz. wag.	0 cz. wag.

Tabela 3. Rodzaje stosowanych kompozycji klejowych w badaniach z napełniaczem NanoBent ZR2
Table 3. Types of adhesive compositions used in the study with the filler NanoBent ZR2

Lp.	Oznaczenie kompozycji	Rodzaj żywicy	Rodzaj utwardzacza	Udział wagowy utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy	Udział wagowy napełniacza na 100 cz. wag. żywicy
1	53/PAC/100:80/ZR2	Żywica epoksydowa EPIDIAN 53	PAC	80 cz. wag.	1 cz. wag.
2	53/Z1/100:10/ZR2		Z1	10 cz. wag.	1 cz. wag.
3	53/PF/100:50/ZR2		PF	50 cz. wag.	1 cz. wag.
4	53/TFF/100:22/ZR2		TFF	22 cz. wag.	1 cz. wag.
5	53/ET/100:15/ZR2		ET	15 cz. wag.	1 cz. wag.

Udział wagowy utwardzacza w kompozycji klejowej epoksydowej został przyjęty na podstawie informacji związanej ze stosunkiem stechiometrycznym badanej żywicy

epoksydowej oraz poszczególnych utwardzaczy [1]. Udział wagowy napełniacza został zaczerpnięty z informacji zawartych m.in. w pracach [6,9].

2.4. Warunki wykonania i badania kompozycji klejowych w stanie utwardzonym

Do przygotowania formy zastosowano olej silikonowy w formie aerozolu POLISILFORMU. Przed użyciem środka należało go wstrząsnąć, po czym natryskiwać na powierzchnię formy z odległości około 30 cm.

Żywicę z utwardzaczem odważono za pomocą wagi elektronicznej w pojemniku, po czym, w drugim wariantcie kompozycji dodawany był napełniacz w stanie rozdrobnionej mączki.

Po wymieszaniu składników z kompozycji usuwano pęcherze gazowe na specjalnym stanowisku wyposażonym w pompę próżniową. Czas usuwania pęcherzy wynosił 2 minuty. Taka płynna kompozycja była potem rozprowadzana w formie. Badania były przeprowadzone w następujących warunkach:

- temperatura pomieszczenia: $23^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$;
- wilgotność: $23\%\pm 6\%$;
- czas sezonowania: 7 dni.

Badania wytrzymałości kompozycji klejowych na rozciąganie (po określonym czasie sezonowania) zostały przeprowadzone za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150, stosując normę DIN EN ISO 527-1. Prędkość badania wynosiła 2 mm/min.

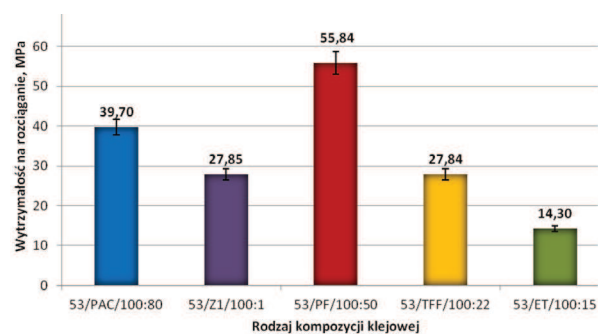
3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

3.1. Wpływ rodzaju utwardzacza oraz dodatku napełniacza na wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych

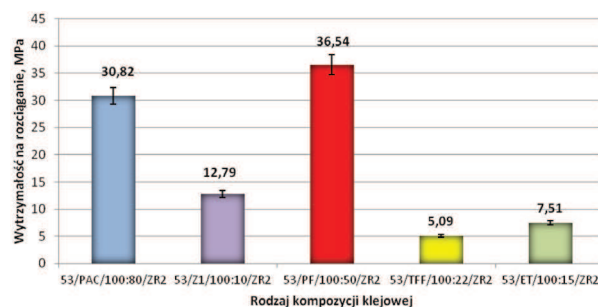
Porównanie wyników wytrzymałości na rozciąganie przygotowanych kompozycji klejowych z wykorzystaniem żywicy epoksydowej Epidian 53 oraz przy użyciu pięciu różnych utwardzaczy zamieszczono na rys. 3.

Na podstawie otrzymanych rezultatów zaprezentowanych na rys. 3 można stwierdzić, że największą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzuje się kompozycja Epidian 53/PF/100:50, która osiąga średnią wartość 55,84 MPa. Najniższą wytrzymałość prezentuje kompozycja Epidian 53/

ET/100:15 z wynikiem 14,03 MPa. Stanowi to około 25% wytrzymałości kompozycji 53/PF/100:50. Kompozycje Epidian 53/Z1/100:10 i Epidian 53/TFF/100:22 wykazują podobną wytrzymałość, lecz w stosunku do kompozycji o najwyższej wytrzymałości są o ponad 50% słabsze. Kompozycja klejowa w stanie utwardzonym o oznaczeniu Epidian 53/PAC/100:80 uzyskuje drugą co do wielkości wytrzymałość z wynikiem 39,70 MPa, co stanowi prawie 72% wartości wytrzymałości najwytrzymalszej kompozycji klejowej.



Rys. 3. Średnia wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych złożonych z żywicy epoksydowej Epidian 53 i utwardzaczy: PAC, Z1, PE, TFF lub ET bez napełniacza Fig. 3. The average tensile strength of the adhesive compositions composed of epoxy resin and hardener Epidian 53 PAC, Z1, PE, TFF or ET without filler



Rys. 4. Średnia wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych zawierających Epidian 53 i utwardzacze PAC, Z1, PE, TFF lub ET z napełniaczem Nanobent ZR2 Fig. 4. The average tensile strength of the adhesive composition containing the curing Epidian 53 and PAC, Z1, PE, TFF or ET filler Nanobent ZR2

Na rys. 4 zaprezentowano wyniki wytrzymałości na rozciąganie przygotowanych kompozycji klejowych z wykorzystaniem żywicy

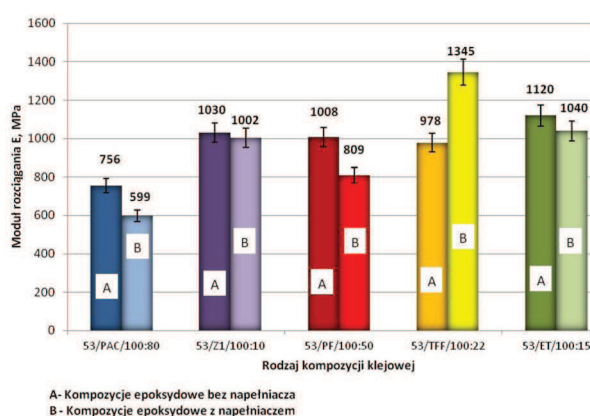
epoksydowej Epidian 53 oraz przy użyciu pięciu różnych utwardzaczy z dodatkiem napełniacza NanoBent ZR2.

Zaprezentowane na rys. 4 wyniki badań wytrzymałościowych na rozciąganie kompozycji klejowych z dodatkiem napełniacza Nanobent ZR2 wykazały, że najwyższą wytrzymałością wykazuje się kompozycja klejowa 53/PF/100:50/ZR2 o wytrzymałości 36,54 MPa, zaś najniższą wytrzymałością charakteryzuje się kompozycja 53/TFF/100:22/ZR2 z wynikiem 5,09 MPa. Różnica między tymi dwiema kompozycjami wynosi 31,45 MPa. Kompozycja 53/TFF/100:22/ZR2 stanowi około 14% wytrzymałości kompozycji 53/PF/100:50/ZR2. Kompozycje 53/TFF/100:22/ZR2, 53/ET/100:15/ZR2 oraz 53/Z-1/100:10/ZR2 nie osiągnęły 50% wytrzymałości kompozycji 53/PF/100:50/ZR2. Jedynie kompozycja klejowa 53/PAC/100:80/ZR2 osiągnęła wartość 30,82 MPa, co stanowi około 85% wytrzymałości najbardziej wytrzymałej kompozycji 53/PF/100:50/ZR2.

Porównując wyniki badań wytrzymałościowych na rozciąganie kompozycji klejowych (rys. 3 i rys. 4) można zauważyć, że większą wytrzymałością charakteryzują się kompozycje bez udziału napełniacza NanoBent ZR2. W każdym przypadku dodanie napełniacza skutkowało obniżeniem wytrzymałości kompozycji na rozciąganie. Najbardziej wytrzymałą spoiną okazała się kompozycja 53/PF/100:50, która również w przypadku dodania napełniacza była najbardziej wytrzymała. W badaniach bez użycia napełniacza najniższą odpornością charakteryzowała się kompozycja 53/ET/100:15, lecz po dodaniu napełniacza mniejszą odpornością wyróżniała się kompozycja 53/TFF/100:22. Kompozycja 53/TFF/100:22 po dodaniu napełniacza uzyskała największy spadek procentowy wytrzymałości w stosunku do kompozycji bez jego udziału i wynosił prawie 80%. Najmniejsze różnice pod względem dodatku napełniacza otrzymano w przypadku kompozycji klejowej 53/PAC/100:80, której zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie po dodaniu napełniacza wyniosło około 25%.

3.2. Wpływ dodatku oraz rodzaju utwardzacza na wartość modułu rozciągania oraz wydłużenie przy wytrzymałości na rozciąganie

Zestawienie wyników wartości modułu rozciągania (E_t) dwóch wariantów kompozycji klejowych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 z nanonapełniaczami i bez, zamieszczono na rys. 5.



Rys. 5. Średnia wartość modułu rozciągania E_t kompozycji klejowych na bazie Epidianu 53 utwardzanych PAC, Z1, PF, TFF lub ET bez napełniacza (wariant A) oraz z napełniaczem Nanobent ZR2 (wariant B)

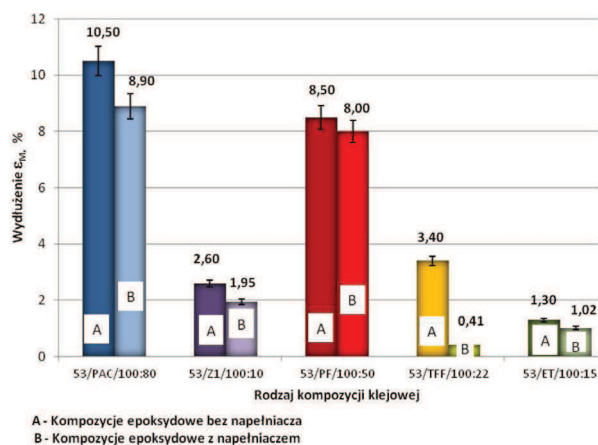
Fig. 5. The average value of the tensile modulus E_t adhesive compositions based on curable PAC Epidianu 53, Z1, PF, ET TFF or without filler (Option A) and the filler Nanobent ZR 2 (variant B)

Na podstawie przedstawionych wyników badań (rys. 5) można zauważyć, że w większości przypadków kompozycje nie zawierające napełniacza charakteryzują się większą wartością modułu rozciągania niż kompozycje epoksydowe z napełniaczem. Różnica w wartościach wynosi od 3 do 20%. W jednym przypadku – kompozycji epoksydowej 53/TFF/100:22 moduł rozciągania kompozycji bez napełniacza (978 MPa) stanowi 73% wartości modułu rozciągania kompozycji z napełniaczem (1345 MPa).

Największą wartość modułu rozciągania kompozycji epoksydowych bez nanonapełniacza otrzymano dla kompozycji 53/ET/100:15 (1120 MPa), natomiast najmniejszą w przypadku kompozycji 53/PAC/100:80 (756 MPa). Dla pozostałych kompozycji różnice w wartości modułu rozciągania nie były zbyt znaczące.

Ponadto zauważono podobne zależności w przypadku kompozycji epoksydowych zawierających nanonapełniacz, z wyjątkiem kompozycji Epidian 53/TFF/100:22, dla której otrzymano największą wartość modułu rozciągania ze wszystkich 10 rodzajów kompozycji epoksydowych.

Zestawienie wyników wartości wydłużenia przy wytrzymałości na rozciąganie (ϵ_M) przygotowanych kompozycji klejowych zilustrowano na rys. 6.



Rys. 6. Wydłużenie ϵ_M kompozycji klejowych na bazie Epidianu 53 utwardzonych PAC, Z1, PF, TFF lub ET bez napełniacza (wariant A) oraz z napełniaczem Nanobent ZR2 (wariant B)

Fig. 6. Extending ϵ_M based adhesive compositions cured PAC Epidianu 53, Z1, PF, ET TFF or without filler (Option A) and the filler Nanobent ZR 2 (variant B)

Największe wartości wydłużenia ϵ_M (rys. 6) uzyskały kompozycje epoksydowe zawierające utwardzacz PAC oraz PF, przy czym dotyczy to kompozycji bez napełniacza, jak i kompozycji zawierających Nanobent ZR2. Świadczy to o ich większej elastyczności w porównaniu z pozostałymi.

Najmniejsze wartości wydłużenia zaobserwowano w przypadku:

a) kompozycji nie zawierającej napełniacza – 53/ET/100:15 (1,30 %), co stanowi około 12% największej wartości wydłużenia kompozycji 53/PAC/100:80 (10,50%);

b) kompozycji z napełniaczem – 53/TFF/100:22/ZR2 (0,41%), co stanowi blisko 5% największej wartości wydłużenia kompozycji 53/PAC/100:80/ZR2, wynoszącej 8,90%.

Ponadto największą różnicę pomiędzy wartościami wydłużenia (88%) kompozycji zawierających napełniacz i bez napełniacza, zauważono w przypadku kompozycji zawierających utwardzacz TFF. W przypadku tego rodzaju kompozycji dodatek napełniacza przyczynia się do znacznego zmniejszenia się wartości modułu rozciągania.

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono niektóre zagadnienia dotyczące metod modyfikacji kompozycji klejowych za pomocą utwardzaczy oraz napełniacza. Na podstawie literatury można stwierdzić, że istnieje wiele możliwości zastosowań klejów oraz ich modyfikowanych kompozycji. Dzięki modyfikacji, ten sam klej może uzyskać różne właściwości, dostosowane do konkretnego zastosowania. Istotny jest też aspekt ekonomiczny, tzn. uzyskanie jak najlepszego produktu przy jak najmniejszych kosztach, a modyfikacja klejów może być taką metodą.

Na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałościowych kompozycji klejowych można sformułować następujące wnioski:

- dodanie do kompozycji klejowych napełniacza Nanobent ZR2 nie wpłynęło na poprawę wytrzymałości na rozciąganie. Można zaobserwować wyraźny spadek wytrzymałości, co może być spowodowane m.in. ilością napełniacza, chociaż jest zauważalny także wpływ rodzaju utwardzacza;
- podobną zależność otrzymano w przypadku modułu rozciągania, poza jednym przypadkiem (53/TFF/100:22);
- wydłużenie przy wytrzymałości na rozciąganie (ϵ_M) także wykazuje zmniejszenie się wartości tej wielkości kompozycji epoksydowych zawierających napełniacz,
- największą wytrzymałość na rozciąganie posiada kompozycja klejowa utwardzana

PF. Zarówno w badaniach z użyciem napełniacza, jak i bez kompozycje te osiągnęły największą wytrzymałość na rozciąganie,

- najlepszym składem kompozycji klejowych z zawartym napełniaczem zaobserwowano w przypadku kompozycji klejowej z zastosowaniem utwardzacza PAC, choć w każdym przypadku z zastosowaniem różnych utwardzaczy wytrzymałość spadała, to w tym przykładzie była ona najmniejsza i wynosiła niecałe 25%. Najmniej korzystnym składem odznaczała się kompozycja z zastosowaniem utwardzacza TFF, gdzie spadek wytrzymałości wyniósł prawie 80%.

- największą wartość modułu rozciągania otrzymano w przypadku kompozycji epoksydowej 53/TFF/100:22 i zauważając, że dla tej kompozycji otrzymano najmniejszą wytrzymałość (oraz wydłużenie), kompozycja ta będzie poddana dalszym badaniom związanym z modyfikacją jej właściwości mechanicznych ze względu na właściwości utwardzacza TFF.

Podsumowując można zauważyć, że właściwości mechaniczne kompozycji klejowych (w stanie utwardzonym) są zależne od wielu czynników, m.in. rodzaju utwardzacza oraz dodatku napełniacza w postaci nanonapełniacza montmorylonitu. W zależności od rodzaju kompozycji epoksydowych (od tego jakim utwardzaczem były one modyfikowane) oraz od tego, czy były one napełnione nanonapełniaczem czy też nie, zauważono różne właściwości mechaniczne. Wiedza na temat tych właściwości jest pomocna podczas opracowywania m.in. technologii klejenia, technologii wykonywania form odlewniczych, czy też regeneracji z wykorzystaniem kompozycji epoksydowych. W procesie klejenia należy zwrócić uwagę na to, że właściwości mechaniczne połączeń klejowych wykonanych za pomocą kompozycji epoksydowych mogą być odmienne niż samych kompozycji w stanie utwardzonym, ze względu na występujące zjawiska natury fizyczno-chemicznej podczas wykonywania połączeń klejowych.

5. LITERATURA

1. Czub P. Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa 2002 r.
2. Cagle Ch. V.: *Kleje i klejenie*. WNT, Warszawa 1977 r.
3. Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P.: *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*. WKiŁ, Warszawa 1987 r.
4. Czaderski Ch., Martinelli E., Michels J., Motavalli M.: *Effect of curing conditions on strength development in an epoxy resin for structural strengthening*. *Composites: Part B*, 43, 2012, 398–410.
5. Du S., Guo Z.-S., Zhang B., Wu Z.: *Cure kinetics of epoxy resin used for advanced composites*. *Polymer International*, 53, 2004, 1343–1347.
6. Rudawska A., Kuczmaszewski J.: *Badania porównawcze efektów modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia dla wybranych utwardzaczy*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2012, 500–504.
7. Rudawska A., Cimek E., Kowalska B.: *Wybrane aspekty utwardzania kompozycji klejowych epoksydowych*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2012, 495–499.
8. Jurkowski B., Jurkowska B.: *Sporządzanie kompozycji polimerowych*. WNT, Warszawa 1995 r.
9. Kuczmaszewski J., Rudawska A.: *Modyfikacja kleju epoksydowego napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia – badania porównawcze wytrzymałości połączeń klejowych*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2012, 446–451.
10. Prolongo S.G., del Rosario G., Ureña A.: *Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, 2006, 125–132.
11. Yoon I.-N., Lee Y., Kang D., Min J., Won J., Kim M., Kang Y. S., Kim S.-H., Kim J.-J.: *Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31, 2011, 119–125.
12. Sikora R.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje właściwości i struktura*. Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991 r.
13. Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie*. PWN, Warszawa 2010 r.
14. Królikowski K., Roślaniec Z.: *Nanokompozyty polimerowe*. *Kompozyty*, 4, 2004, 3–16.
15. <http://www.zch.sarzyn.pl> (20.02.2016)
16. <http://www.swiat-kompozytow.pl> (20.02.2016)

Publikację przyjęto do druku: 31-03-16