

# ANALIZA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYCJI KLEJOWYCH Z NANONAPEŁNIACZAMI

## *The analysis of selected properties of adhesives with nanofillers*

Barbara CIECIŃSKA, Andrzej KUBIT

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem była ocena wpływu dodatku nanonapełniaczy do kompozycji klejowej Epidian 57 z utwardzaczem PAC na temperaturę zeszklenia i przewodność cieplną. Temperatura zeszklenia po wprowadzeniu nanoproszku  $\text{SiO}_2$  w ilości 2% i 5% wzrosła odpowiednio o 1,28% oraz 2,43%. Dodanie nanoproszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spowodowało wzrost o ok. 18,3 i 21% odpowiednio dla ilości 2 i 5%, a dla nanorurek węglowych w ilości 5% przyrost wyniósł ok. 16,5%. Przewodność cieplna uległa zmianie w największym stopniu po dodaniu nanorurek węglowych w ilości 5%, kiedy odnotowano przyrost o ok. 10,5%. Natomiast domieszkowanie nanoproszkiem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  w ilości 8% spowodowało spadek przewodności cieplnej o ok. 15%.

**Słowa kluczowe:** kleje konstrukcyjne, temperatura zeszklenia, przewodność cieplna, nanocząstki

**Abstract:** The paper presents the results of experimental research, which the goal was to assess the impact of nanofillers added to the Epidian 57/PAC composition on the glass transition temperature and thermal conductivity. The glass transition temperature after addition of nanopowder  $\text{SiO}_2$  in an amount 2% i 5% increases of 1,28% and 2,43%. Addition of the nanopowder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was the reason of the temperature increasing of app. 18,3 and 21% in an amount 2 i 5%, for the carbon nanotubes in amount 5% – the increase was of app. 16,5%. On the other hand the highest increase of thermal conductivity (app. 10,5%) was achieved for Epidian 57/PAC composition with carbon nanotubes in an amount of 5%. Modification by adding of nanopowder  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in an amount 8% was the reason of the thermal conductivity decrease of app. 15%.

**Keywords:** structural adhesives, glass transition temperature, thermal conductivity, nanoparticles

### Wprowadzenie

W ostatnim czasie innowacyjnymi dodatkami, stosowanymi do wzbogacania materiałów konstrukcyjnych są nanomateriały, których naturalną jednostką miary jest nanometr. Materiały o takiej strukturze można projektować tak, aby wykazywały pożądane właściwości fizyczne, chemiczne czy biologiczne, dzięki ograniczonej wielkości tworzących je cząstek. Takie materiały mogą wykazywać właściwości znacznie odbiegające od właściwości pojedynczych atomów czy typowych kryształów. Daje to możliwość tworzenia materiałów o niespotykanych właściwościach [4, 8].

Wzbogacanie kompozycji klejowych nanonapełniaczami może powodować zmianę ich niektórych cech. Przykładowo w pracy [12] badano wytrzymałość statyczną na oddzieranie, która wzrosła o 14–18% po dodaniu nanoproszków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W pracy [6] badano wytrzymałość zmęczeniową połączeń klejowych wykonanych wybranymi kompozycjami klejowymi, gdzie wzrosła ona o ok. 12,6% w przypadku domieszkowania nanorurkami węglowymi.

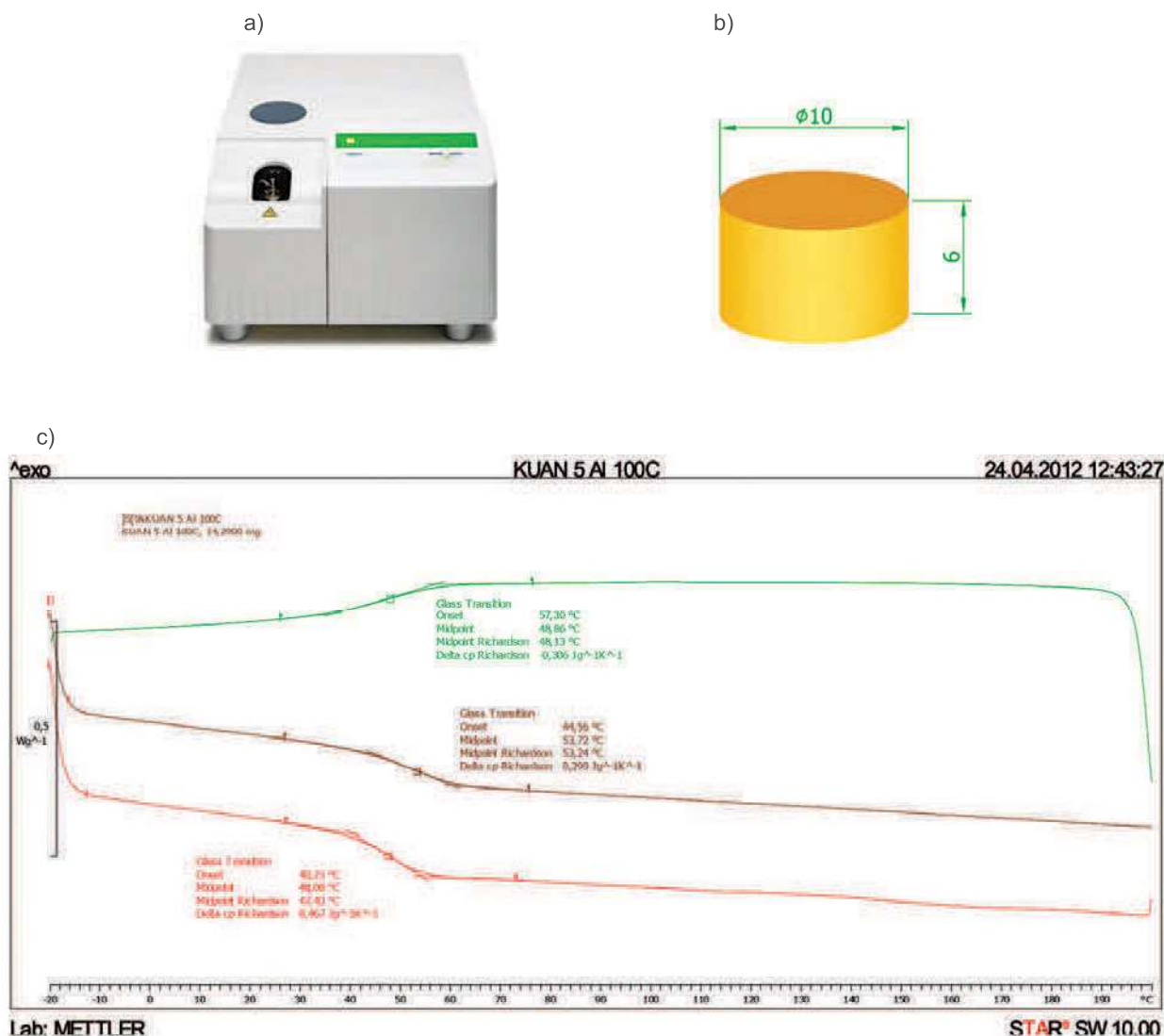
Podczas tworzenia kompozycji klejowych z różnorodnymi nanonapełniaczami, konieczne są badania eksperymentalne celem oceny znaczenia i charakteru zmian, wywołanych modyfikacją składu kompozycji klejowych.

### Wpływ dodatku nanonapełniaczy na temperaturę zeszklenia

Z punktu widzenia m.in. właściwości przetwórczych oraz użytkowych polimerów istotne jest określenie obszaru przejścia szklistego, które definiuje się jako przejście ze stanu wysokoelastycznego (ciekłego) w stan szklisty na skutek wzrostu lepkości materiału (np. podczas chłodzenia). Zjawisku temu towarzyszy zmiana różnych właściwości polimeru, m.in. przenikalności elektrycznej oraz modułu Younga [3, 10]. Zjawisko to przebiega w dość szerokim zakresie temperatury, ale przyjęto określać ten zakres jednym punktem, zwanym temperaturą zeszklenia  $T_g$  [5]. Pomiar wartości  $T_g$  są użyteczne m.in. podczas projektowania temperatury eksploatacji konstrukcji lub w wielokrotnym przetwórstwie (recykling jest obecnie pożądanym ze względu na poszanowanie środowiska naturalnego), kiedy każdorazowe przetwarzanie mieszanin polimerów prowadzi do obniżania  $T_g$  i ich stopniowej degradacji.

Do przeprowadzenia eksperymentu przygotowano mieszaniny żywicy Epidian 57 z utwardzaczem PAC w stosunku wagowym 100:80 w wariantach:

- bez nanonapełniacza,
- z dodatkiem nanoproszku  $\text{SiO}_2$  firmy Aldrich Chemistry o średniej wielkości cząstek 10–20 nm, w ilości 2% i 5% (udział wagowy),



Rys. 1. Wyznaczanie temperatury zeszklenia: a) kalorymetr Mettler Toledo 822e, b) wymiary i kształt próbek, c) przykład termogramu i sposobu wyznaczenia temperatury zeszklenia  $T_g$   
 Fig. 1. The determining of glass transition temperature: a) Mettler Toledo 822e calorimeter, b) the dimensions and shape of the specimens, c) the example of the thermogram and the method of determining of the  $T_g$

- z dodatkiem nanoproszku  $Al_2O_3$  firmy Aldrich Chemistry o średniej wielkości cząstek 60–80 nm, w ilości 2% i 5% (u.w.),
- z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych o średnicy ok. 30 nm, wytworzonych w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, w ilości 5% (u.w.).

Wszystkie kompozycje Epidian57/PAC badano w stanie utwardzonym. Kompozycje Epidian57/PAC z nanonapełniaczami zostały przygotowane następująco: suszenie nanonapełniacza w temp. 80°C w czasie 1 godz., nagrzanie żywicy epoksydowej do temp. 40°C w celu zmniejszenia lepkości, dodanie nanonapełniacza, mieszanie wibracyjne i mechaniczne w stałej temp. 40°C w czasie 1,5 godz., dodanie utwardzacza i mieszanie mechaniczne przez 2 min. Tak przygotowaną kompozycję wlewano do wcześniej przygotowanych form i utwardzano

w temperaturze pokojowej przez 24 godz. Po utwardzeniu wyjęte próbki szlifowano w celu usunięcia wypływek i nadadków oraz nadania im właściwych wymiarów.

Temperaturę zeszklenia  $T_g$  zbadano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC – differential scanning calorimetry), wykorzystując kalorymetr Mettler Toledo 822e z oprogramowaniem StareSystem (rys. 1a) i próbki o wymiarach pokazanych na rys. 1b.

Pomiary  $T_g$  opierały się na rejestracji zmiany pojemności cieplnej mieszanin polimerów występującej w obszarze przejścia szklistego. Przejawiała się ona w zmianach odchylenia linii podstawowej na otrzymanym termogramie, a  $T_g$  wyznaczono jedną ze znanych i opisanych w literaturze metod [5].  $T_g$  przyjęto jako środkowy punkt odcinka powstałego w wyniku przecięcia stycznych obu linii podstawowych ze styczną odchylenia (rys. 1c).

W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskano wyniki przedstawione w tab. I.

Tabela I. Wartości temperatury zeszklenia dla kompozycji Epidian 57/PAC

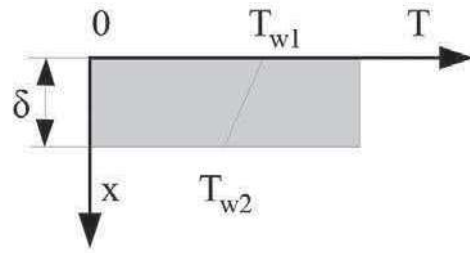
Table I. The values of glass transition temperature for Epidian 57/PAC

Kompozycja klejowa poddana analizie DSC		Wartość temperatury zeszklenia $T_g$ [°C]
Klej epoksydowy	Nanonapełniacz	
EPIDIAN 57/PAC	brak	39,85
	2% SiO <sub>2</sub>	40,36
	5% SiO <sub>2</sub>	40,82
	2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,16
	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,21
	5% MW CNT*	46,39

\* CNT – z ang. Multiwall Carbon Nano Tube – wielościennie nanorurki węglowe

### Określenie przewodności cieplnej

W konstrukcjach istotny jest problem zachowania się danej konstrukcji na skutek oddziaływania temperatury. Niekiedy ważne jest izolowanie fragmentów konstrukcji, a w innym przypadku wymaga się szybkiego odprowadzenia ciepła (np. w elektronice lub przemyśle samochodowym). Jeszcze w innej sytuacji może być konieczne użycie past, klejów lub uszczelnaczy tam, gdzie konstrukcja wymaga połączenia ze sobą różnych materiałów, wówczas eliminuje się tzw. mostki cieplne. Swoistym łącznikiem jest warstwa kompozycji klejowej



Rys. 2. Model płyty w pomiarze przewodności cieplnej [2]

Fig. 2. Model of plate in the measurement of the thermal conductivity [2]

w połączeniach klejowych. Sklejenie dwóch materiałów i uzyskanie konstrukcji jednolicie przewodzącej ciepło jest uzależnione od doboru kleju. Tworzywa polimerowe (do których zalicza się kleje), w porównaniu z materiałami metalicznymi mają bardzo małą przewodność cieplną [2, 11].

Optymalizacja konstrukcji części, w których występują rozkłady temperatury, wymaga znajomości zależności współczynnika przewodzenia ciepła ciała stałego  $\lambda$  od temperatury. Może to mieć znaczenie m.in. do obliczeń pól temperatury. Przewodność cieplna ciała stałego może wahać się w granicach od 0,02 W/(mK) dla najlepszych materiałów izolacyjnych do ponad 400 W/(mK) dla najlepszych przewodników ciepła [1, 7, 9].

W celu sprawdzenia wpływu dodatku nanonapełniacza na przewodność cieplną  $\lambda$  wybranej kompozycji klejowej przygotowano próbki z mieszaniny żywicy Epidian 57 z utwardzaczem PAC w stosunku wagowym 100:80 w wariantach:



Rys. 3. Fotografia: a) stanowiska pomiarowego, b) wybranych próbek

Fig. 3. The photograph of: a) measurement position, b) selected specimens

Tabela II. Wyznaczanie przewodności cieplnej  
Table II. The thermal conductivity calculation

Wyznaczana wielkość	Badana kompozycja klejowa				
	Epidian57/PAC bez nanonapełniacza	Epidian57/PAC z nanonapełniaczem			
		2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5% MW CNT*
U [V]	17,98	16,03	15,05	16,48	15,41
I [A]	0,212	0,188	0,177	0,193	0,181
δ [m]	0,00502	0,00493	0,00502	0,0039	0,00513
Δt [K]	36,83	29,53	30,00	29,75	29,75
A <sub>g</sub> [m <sup>2</sup> ]	2485,517 · 10 <sup>-6</sup>	2395,589 · 10 <sup>-6</sup>	2018,921 · 10 <sup>-6</sup>	2347,972 · 10 <sup>-6</sup>	2079,257 · 10 <sup>-6</sup>
λ [W/m·K]	<b>0,209</b>	<b>0,210</b>	<b>0,221</b>	<b>0,178</b>	<b>0,231</b>

\* CNT – z ang. Multiwall Carbon Nano Tube – wielościenne nanorurki węglowe

- bez nanonapełniacza,
- z dodatkiem nanoproszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o charakterystyce podanej wcześniej) w ilości 2% i 5% (u.w.),
- z dodatkiem nanoproszku MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (prod. firmy Taima) o wielkości cząstek ok. 40 nm w ilości 8% (u.w.),
- z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych (o charakterystyce podanej wcześniej) w ilości 5% (u.w.).

W eksperymencie wykorzystano jednopłytkowy aparat Poensgena, w którym pomiar opiera się na rozwiązaniu pola temperatury podczas jednokierunkowego, ustalonego przewodzenia ciepła (w osi x – rys. 2) dla modelu nieograniczonej płaskiej płyty o grubości δ, gdzie T<sub>w</sub> oznacza temperaturę ścianki [9].

W badaniach wykorzystano uproszczoną wersję aparatu, składającego się z dwóch elementów grzejnych i jednej chłodnicy, wymagającego użycia jednej próbki. Przestrzeń pomiędzy wszystkimi elementami wypełniona jest materiałem izolacyjnym. Grzejnik zasilany jest prądem stałym, chłodnica zaś cieczą o stabilizowanym ciśnieniu i temperaturze (rys. 3).

Do wyznaczenia przewodności cieplnej λ wykorzystano zależność:  $\lambda = Q \delta / A \Delta t$ , gdzie: Q – moc cieplna wydzielona przez grzejnik,  $Q = U \cdot I$  [W], δ – średnia grubość próbki [m], t<sub>g</sub> – średnia temperatura grzejnika [K], t<sub>c</sub> – średnia temperatura chłodnicy [K], Δt = t<sub>g</sub> – t<sub>c</sub> – średnia różnica temperatury [K], A<sub>g</sub> [m<sup>2</sup>] – powierzchnia przewodzenia ciepła jako (zgodnie z procedurą podaną w [2]). Ostateczne wartości przewodności cieplnej podano w tab. II.

## Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych pozwalają stwierdzić, że:

- wprowadzenie do kompozycji klejowej EPIDIAN 57/PAC wybranego nanonapełniacza spowodowało wzrost wartości temperatury zeszklenia. Był on uzależniony od rodzaju i ilości dodatku. Minimalną

zmianę stwierdzono dla dwu i pięcioprocentowego dodatku nanoproszku SiO<sub>2</sub> (przyrost o ok. 1,28% oraz ok. 2,43%). Dodatek nanoproszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spowodował korzystniejszą zmianę – zanotowano przyrost o ok. 18,3% do 21% (dla ilości 2% i 5%). Zbliżony rezultat uzyskano dla nanorurek węglowych (5% MW CNT) – przyrost T<sub>g</sub> wyniósł ok. 16,5%.

- domieszkowanie kompozycji klejowej EPIDIAN 57/PAC nanonapełniaczami było przyczyną zmiany przewodności cieplnej tylko w wybranych wariantach. Dla dodatku 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zanotowano zmianę o ok. 0,5%, a dla dodatku 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ok. 5,7% – co dla wybranej metody doświadczalnej pozostaje w granicach błędów (wg [2] jest to ±7%). Jedynie dla dodatku 5% nanorurek węglowych odnotowano przyrost o ok. 10,5%. Natomiast domieszkowanie proszkiem MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spowodowało spadek przewodności cieplnej o ok. 15%.
- niezbędne są dalsze badania eksperymentalne nad składem kompozycji klejowych EPIDIAN 57/PAC z nanonapełniaczami. Uzyskane wyniki mogą ulec istotnej zmianie ze względu na rodzaj oraz większą niż dotychczas badaną ilość wprowadzonego nanonapełniacza.

## LITERATURA

- [1] Collins P., P. Avouris. 2000. „Nanotubes for Electronic”. Scientific American (69).
- [2] Grosicki S. i in. 2014. „Wymiana ciepła. Eksperymenty”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.
- [3] Haponiuk J. „Polimery amorficzne” (www.im.mif.pg.gda. Pl/download/materialy\_dydaktyczne/inzynieria\_polimerow/3\_Polimery\_a.pdf, dostęp 23.09.2016 r.).
- [4] Kelsall R.W., I.W. Hamley, M. Geoghegan. 2012. „Nanotechnologie”. Warszawa: PWN.
- [5] Kościuszko A. i in. 2010. „Kalorymetryczna ocena temperatury zeszklenia mieszanin PP/PS po wielokrotnym przetwórstwie”. Inżynieria i Aparatura Chemiczna (5): 65–66.



- [6] Kubit A. 2014. „Wpływ nanorurek węglowych na wytrzymałość zmęczeniową połączeń klejowych”. [W:] „Wybrane zagadnienia i problemy z zakresu budowy maszyn”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.
- [7] Marcq F. et. al. 2011. „Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives”. *Microelectronics Reliability* (51): 1230–1234.
- [8] „Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne”. Pod red. Kurzydłowskiego K., M. Lewandowskiej, Warszawa: PWN 2011.
- [9] „Pomiary cieplne”. Pod red. T. Fodemskiego. Warszawa: WNT 2001.
- [10] Przygocki W. 1990. „Metody fizyczne badań polimerów”. Warszawa: PWN.
- [11] Saechtling H. 2000. „Tworzywa sztuczne”. Warszawa: WNT.
- [12] Zielecki W., A. Kubit. 2013. „Wpływ proszkowych nanonapełniaczy ceramicznych na wytrzymałość statyczną połączeń klejowych”. *Technologia i Automatyka Montażu* (4): 45–48.

---

dr inż. Barbara Ciecińska – Katedra Technologii Maszyn i Inżynierii Produkcji Politechniki Rzeszowskiej, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, e-mail: bcktmioip@prz.edu.pl

dr inż. Andrzej Kubit – Katedra Technologii Maszyn i Inżynierii Produkcji Politechniki Rzeszowskiej, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, e-mail: akubit@prz.edu.pl