Bernardeta DĘBSKA¹
Lech LICHOLAI²

BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM MODYFIKOWANYCH ŻYWIC EPOKSYDOWYCH JAKO GŁÓWNEGO SKŁADNIKA KLEJÓW STOSOWANYCH W BUDOWNICTWIE

Swoiste właściwości żywic epoksydowych umożliwiają zaliczenie tych polimerów do grupy najlepszych materiałów klejowych. O wyższości klejów epoksydowych decyduje m.in. ich doskonała przyczepność do łączonych powierzchni oraz bardzo dobra odporność chemiczna. Ich stosowanie jest ułatwione poprzez możliwość prowadzenia procesu utwardzania z zastosowaniem jedynie nacisku zapewniającego dokładne przyleganie powierzchni łączonych. Złącze epoksydowe może niekiedy zastąpić takie sposoby łączenia, jak nitowanie lub spawanie. Fakt ten jest szczególnie ważny w tych zastosowaniach, gdzie wymagana jest duża gładkość powierzchni. Istotna jest także możliwość łączenia ze sobą różnych materiałów np. metali, szkła, ceramiki, betonu, tworzyw sztucznych oraz gumy. Modyfikowane kleje epoksydowe o zwiększonej elastyczności stanowią doskonałe rozwiązanie w przypadku różnic we współczynnikach rozszerzalności materiałów łączonych i utwardzonej żywicy. W pracy opisano przeprowadzone badania żywicy epoksydowej Epidian 5 oraz kompozycji tej samej żywicy częściowo zastąpionej przez glikolizat odpadowego poli(tereftalanu etylenu) (PET). Porównano wybrane właściwości otrzymanych kompozycji, pod kątem możliwości ich aplikacji jako głównego składnika klejów budowlanych. Wykazano, że zaproponowana kompozycja epoksydowa odznacza się korzystnymi właściwościami mechanicznymi, a jednocześnie zastosowany modyfikator pełni rolę substancji poprawiającej elastyczność spoiny klejowej. Dodatkowo, modyfikator obniża koszty produkcji klejów, które postrzegane są za stosunkowo drogie. Wykorzystanie materiałów pochodzących z recyklingu (odpadowy PET) jako modyfikatorów klejów epoksydowych stwarza możliwości udoskonalenia cech technicznych tych materiałów, dając jednocześnie znaczące korzyści środowiskowe.

Słowa kluczowe: odpady PET, właściwości mechaniczne, elastyczność spoiny, kleje epoksydowe

¹ Autor do korespondencji: Bernardeta Dębska, Politechnika Rzeszowska, Zakład Budownictwa Ogólnego, ul. Poznańska 2, 35-959 Rzeszów, tel. 178651323, bdebska@prz.edu.pl.

² Lech Licholai, Politechnika Rzeszowska, Zakład Budownictwa Ogólnego, ul. Poznańska 2, 35-959 Rzeszów, tel. 178651327, Lech.Licholai@prz.edu.pl

1. Wprowadzenie

Kleje są to substancje, będące w stanie ciekłym które po wprowadzeniu pomiędzy dwie powierzchnie wykazują zdolność do trwałego połączenia tych elementów. Proces łączenia zachodzi w wyniku działania sił adhezji kleju do powierzchni klejonej oraz sił spójności wewnętrznej działających w warstwie kleju (kohezja). Klej powinien charakteryzować się dużą przyczepnością do podłoża i trwałością złącza, jednocześnie nie powodując zmian kształtu ani innych właściwości materiałów łączonych [1].

W budownictwie pierwsze substancje klejące stosowano do łączenia różnych materiałów już kilka tysięcy lat temu. Wykorzystywano wtedy siłę klejącą naturalnych substancji „kleistych”, m.in. białka, kazeiny zawartej w mleku, czy żywicy wydzielanej przez niektóre rośliny. Obecnie, ogromne znaczenie klejów wynika przede wszystkim z szerokiego rozpowszechnienia substancji wielkocząsteczkowych, czyli polimerów [2]. Polimer jako podstawowy składnik kleju nadaje mu unikalną budowę wewnętrzną, a tym samym zdolność do klejenia. Jednocześnie dzięki obecności polimerów uzyskuje się pożądaną przyczepność kleju do sklejanых powierzchni. Polimery nadają także spoinie odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, którą osiąga się po zakończeniu procesu utwardzania oraz dobrą odporność na działanie różnych czynników korozyjnych [1].

W ostatnich latach w wielu gałęziach przemysłu można było zauważyć bardzo szerokie zastosowanie klejenia jako sposobu łączenia różnych materiałów. Z uwagi na duże możliwości stosowania substancji klejących w budownictwie, żywice i kleje z nich wytworzone próbowano już od dawna używać do łączenia najczęściej spotykanych materiałów budowlanych, takich jak beton, materiały ceramiczne, drewno, metale itp. Proces klejenia materiałów budowlanych prowadzony zarówno przy ich produkcji jak też na placu budowy, wymusza na inżynierach konieczność rozwiązania specyficznych problemów, odmiennych od tych, które zwykle występują, gdy stosuje się kleje w innych przypadkach. [3]. Wszystkie substancje pochodzenia naturalnego i syntetycznego o właściwościach klejących mają jedną wspólną cechę: są zbudowane ze stosunkowo dużych cząsteczek, których masa cząsteczkowa jest najczęściej większa niż 10 000. Dzięki temu osiąga się nie tylko pożądaną przyczepność do powierzchni klejonych, lecz także dużą wytrzymałość na rozerwanie spoiny klejowej, ponieważ przy oddzieraniu lub odrywaniu poszczególnych makrocząsteczek polimeru trzeba przezwyciężyć tym większe siły międzycząsteczkowe, im dłuższe są łańcuchy polimerowe w tych cząsteczkach. W zasadzie wszystkie substancje wielkocząsteczkowe można uważać za potencjalne kleje. Jednakże zastosowanie praktyczne znalazły tylko te polimery, które są rozpuszczalne lub topliwe, to znaczy tylko takie, które mogą zwilżać powierzchnie stałe, gdyż jest to podstawowa cecha warunkująca przyczepność materiału do podłoża.

Do najpopularniejszych substancji stanowiących bazę dla klejów zaliczyć można obecnie żywice epoksydowe [4-7]. Są to związki zawierające w cząsteczce więcej niż jedną grupę epoksydową, dla których można przeprowadzić reakcję utwardzania, w wyniku której otrzymuje się usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa [8]. Żywice epoksydowe otrzymuje się z p,p-dihydroksydifenylopropanu (bisfenol A lub dian) i 1,2-epoksy-3-chloropropanu (epichlorohydryny). Reakcja przebiega w środowisku alkalicznym. Wzór ogólny żywicy epoksydowej przedstawia rysunek 1.

Rys.1. Wzór ogólny żywicy epoksydowej

Fig. 1. The general formula of epoxy resin

Żywice epoksydowe oparte na bisfenolu A charakteryzuje m.in.:

- duża wytrzymałość mechaniczna, twardość, odporność chemiczna,
- doskonała przyczepność do różnych materiałów,
- odporność na: słabe kwasy, alkalia, alkohole, naftę, benzen, oleje, tłuszcze, rozpuszczalniki organiczne, gorącą wodę [9].

To właśnie te unikalne właściwości czynią żywice epoksydowe idealną bazą do produkcji klejów. Kleje te nie wnikają zbyt głęboko w materiał, mają one jednak silne powinowactwo chemiczne do klejonego materiału a warstwa samego utwardzonego kleju jest bardzo odporna mechanicznie. Kleje epoksydowe najlepiej sprawdzają się podczas łączenia m.in. takich materiałów jak metale, szkło, czy drewno [7, 10]. Obok cechującej je wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz właściwości adhezyjnych, od klejów wymaga się też zadowalającej odporności na pękanie i udarność. Utwardzone materiały epoksydowe na ogół są dość kruche i odznaczają się małą odpornością na pękanie. Stąd też często żywice epoksydowe poddaje się modyfikacji uelastyczniającej za pomocą kauczuków lub modyfikatorów termoplastycznych [10]. Opisane w tym artykule wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że podobną rolę może pełnić glikolizat otrzymany z glikolu propylenowego i odpadowego poli(tereftalanu etylenowego).

2. Użyte surowce i metody otrzymywania kompozycji żywicznej

W badaniach wykorzystano handlową żywicę epoksydową Epidian 5 o wybranych właściwościach przedstawionych w tabeli 1 oraz kompozycję, w której 9% wag. żywicy Epidian 5 zastąpiono glikolizatem. Modyfikator ten uzyskano w procesie glikolizy, w którym zastosowano glikol propylenowy oraz odpadowy poli(tereftalan etylenowy) (PET). Krótką charakterystykę warunków,

w których przebiegał proces otrzymywania glikolizatu stosowanego w badaniach, zawiera tabela 2. W przypadku kompozycji epoksydowej żywicy epoksydową i modyfikator po wymieszaniu wygrzewano w temp. 85°C w ciągu 1 godziny. Zawartość modyfikatora w mieszaninie została dobrana w oparciu o przeprowadzone wcześniej badania kompozytów żywicznych [11]. W obydwu przypadkach jako utwardzacz zastosowano trietylenotetraaminę (Z-1).

Tabela 1. Właściwości fizyczno-chemiczne Epidianu 5, na podstawie [12]

Table 1. Physicochemical properties of Epidian 5, based on [12]

Rodzaj żywicy	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość 25°C [mPa s]	Ciężar cząsteczkowy [g/mol]	Liczba epoksydowa LE [mol/100g]
Epidian 5	1,17	30000	450	0,49

Tabela 2. Krótka charakterystyka warunków procesu uzyskiwania glikolizatu stosowanego w badaniach

Table 2. Brief characteristics the process of obtaining glycolysate used in research

Rodzaj glikolu stosowanego w procesie glikolizy	Udział molowy		Temperatura	Katalizator
	PET	Glikol	[°C]	—
propylenowy	1	1,7	210	octan cynku

Wzór chemiczny glikolu wymienionego w tabeli 2 przedstawiono na rysunku 2.

Rys.2. Wzór strukturalny glikolu propylenowego (propano-1,2-diol)

Fig. 2. Structural formula of propylene glycol (propane-1,2-diol)

3. Metodyka i wyniki badań

Oznaczenia najważniejszych parametrów charakteryzujących czystą żywicę epoksydową oraz jej kompozycję, w której 9% wagowych żywicy zastąpiono glikolizatem PET opartym na glikolu propylenowym przeprowadzono w oparciu o obowiązujące normy dotyczące badań tworzyw sztucznych, których numery podano w tabeli 3. Także, uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Porównanie wartości wybranych parametrów charakteryzujących żywicę epoksydową Epidian 5 (EP5) oraz kompozycję żywicy epoksydowej Epidian 5 (EP5) i glikolizatu PET

Table 3. Comparison of the values of selected parameters characterizing the epoxy resin Epidian 5 (EP5) and composition epoxy resin Epidian 5 (EP5) and glycolysate of PET

Lp.	Oznaczone parametry żywicy utwardzonej	Metoda oznaczenia (numer normy PN-EN ISO)	Żywica EP 5	Kompozycja EP 5 i 9% wag. glikolizatu PET	Względna zmiana parametru, %
1	Wytrzymałość na zginanie, MPa	178: 2006	133	153	15,04
2	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	178: 2006	3230	3690	14,24
3	Strzałka ugięcia, mm	178: 2006	8,1	8,8	8,64
4	Naprężenie przy zerwaniu, MPa	527-1: 1998 527-2: 1998	86,3	95,1	10,20
5	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	527-1: 1998 527-2: 1998	3430	3800	10,79
6	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	527-1: 1998 527-2: 1998	5,6	5,2	-7,14
7	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	604: 2006	121	127	4,96
8	Udarność bez karbu, kJ/m ²	179-1: 2004	30	39	30,00
9	Twardość metodą wciskania kulki, MPa	2039-1:2002	124	136	9,68
10	Temp. ugięcia pod obciążeniem, °C	75-1: 2006 75-2: 2006	107,8	77,3	-28,29

4. Analiza wyników i wnioski

Analizując uzyskane wyniki badań (Tab. 3) można zauważyć, że modyfikator wpływa korzystnie na większość przebadanych właściwości utwardzonej kompozycji. Stwierdzono, że dodatek glikolizatu PET poprawia właściwości mechaniczne, w tym szczególnie wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy zginaniu, których wartości w stosunku do czystej żywicy wzrosły o ok. 15% (1 i 2 wiersz, tab. 3). Zauważalny jest również istotny wzrost naprężenia przy zerwaniu oraz modułu sprężystości przy rozciąganiu, który charakteryzuje odkształcalność materiału odpowiednio o 10,2% i 10,79%. Wprawdzie zmalało wydłużenie względne przy zerwaniu o ok. 7%, ale zwiększeniu uległy strzałka ugięcia o 8,64% i wytrzymałość na ściskanie o 4,96%. Bardzo istotnym para-

metrem jest tutaj uderność. Definiuje się ją jako miarę kruchości materiałów określoną przez energię potrzebną do dynamicznego złamania próbki, odnoszoną do wielkości poprzecznego przekroju kształtki. Wzrost wartości dla tej właściwości wyniósł aż 30% w porównaniu do uderności zbadanej dla żywicy niemodyfikowanej. Kompozycję zawierającą modyfikator cechują więc lepsze parametry wytrzymałościowe, a dodatkowo jest ona bardziej elastyczna w porównaniu do standardowej żywicy.

Żywice epoksydowe utwardzane aminami to materiały o wysokich parametrach wytrzymałościowych, jednocześnie jednak sztywne i stosunkowo kruche, co skutkuje powstawaniem naprężeń wewnętrznych, odpowiedzialnych za pękanie wyrobów uzyskanych na bazie żywic epoksydowych. Fakt ten ma szczególne znaczenie podczas procesu łączenia żywicy epoksydowej z innymi sztywnymi materiałami, takimi jak metale, szkło, beton (np. przy nakładaniu powłok epoksydowych na beton). Na podstawie uzyskanych wyników badań można wnioskować, że modyfikator pełni w kompozycji żywicznej rolę środka uelastyczniającego kompozyt poprzez wbudowanie w strukturę żywicy dostatecznie długiego i giętkiego łańcucha. Obecność elastycznych łańcuchów hydroksyalkilowych o różnej długości w strukturze żywic epoksydowych stanowiących spoiwo w otrzymywanych kompozytach żywicznych, zmniejsza ich kruchość. Glikolizat PET może więc zostać wykorzystany jako dodatek uelastyczniający do handlowych żywic epoksydowych. Działanie uelastyczniające modyfikatora ma duże znaczenie w przypadku wykonania z klejów epoksydowych spoin klejowych. Poprawa parametrów wytrzymałościowych kompozycji żywicznych otrzymanych po dodaniu modyfikatora może być także konsekwencją występowania wolnego glikolu w produktach glikolizy. Parametr ten decyduje o długości fragmentów oligomerów tereftalowych wbudowanych w strukturę usieciowanej kompozycji, charakteryzujących się mniejszą sztywnością budowy niż fragmenty pochodzące od dianu.

W przypadku kompozycji epoksydowej żywicę epoksydową i modyfikator wygrzewano, umożliwiając tym samym przebieg reakcji między grupą epoksydową a grupą hydroksylową glikolizatu PET według schematu przedstawionego na rysunku 3.

Rys.3. Schemat reakcji między grupą epoksydową żywicy a grupą hydroksylową glikolizatu PET

Fig. 3. Scheme of the reaction between an epoxy resin and a hydroxyl group of PET glycolysate

Fakt ten potwierdzają wyniki zmian liczby epoksydowej modyfikowanych kompozycji obserwowane podczas monitorowania procesu wygrzewania (Rys. 4).

Rys.4. Zależność wartości liczby epoksydowej od czasu wygrzewania w temp. $85 \pm 1^\circ\text{C}$ dla kompozycji EP-PET

Fig. 4. The dependence the epoxy number of the soak time at $85 \pm 1^\circ\text{C}$ for the composition EP-PET

Obniżanie się wartości liczby epoksydowej świadczy o tym, że modyfikator chemicznie wbudowuje się w żywicę, zmieniając jednocześnie jej strukturę, a tym samym również wpływając na zmianę właściwości otrzymanego produktu.

W konsekwencji zastąpienia w kompozycji 9% wagowych żywicy epoksydowej przez glikolizat otrzymany na bazie odpadów PET, uzyskuje się tańszy produkt o lepszych parametrach wytrzymałościowych. Jednocześnie, dzięki temu, otwierają się możliwości wykorzystania do produkcji klejów materiałów odpadowych, które stanowią zazwyczaj duży problem środowiskowy, co jest szczególnie ważne w kontekście projektów, w których zachowane powinny być zasady zrównoważonego rozwoju. Prowadzenie badań w tej dziedzinie wydaje się więc obiecujące, a uzyskane wyniki warte szerszego rozpowszechnienia.

Literatura

- [1] Czarnecki L., Broniewski T., Henning O.: Chemia w budownictwie, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1994.
- [2] Dimter L.: Kleje do tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1971.
- [3] Cagle Ch. V. [red.]: Kleje i klejenie. Poradnik inżyniera i technika, WNT, Warszawa 1977.
- [4] Lettieri M., Frigione M.: Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive, Construction and Building Materials, vol. 30, 2012, pp. 753–760.
- [5] Prolongo S. G., Del Rosario G., Urena A.: Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, 2006, pp. 125–132.

- [6] Zhou J., Lucas J. P.: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature, *Polymer*, vol. 40, 1999, pp. 5513–5522.
- [7] Custódio J., Broughton J., Cruz H.: Rehabilitation of timber structures – Preparation and environmental service condition effects on the bulk performance of epoxy adhesives, *Construction and Building Materials*, vol. 25, 2011, pp. 3570–3582.
- [8] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Pęczek P., Pieliński J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
- [9] Szlezyngier W.: *Tworzywa sztuczne*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.
- [10] Pilawka R., Spychaj T.: Kleje epoksydowe z nanocząstkami do łączenia metali, *Kompozyty (Composites)*, nr 4, 2004, s. 33–35.
- [11] Lichołai L., Dębska B.: The multidimensional response function exemplified by epoxy mortars: Looking for the global extreme, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol.14, no.3, 2014, pp. 466–475.
- [12] *Informator wyrobów Zakładów Chemicznych „Organika-Sarżyna” w Nowej Sarżynie*, 2007.

RESEARCH INTO THE USE OF MODIFIED EPOXY RESINS AS THE MAIN COMPONENT OF ADHESIVES IN BUILDING INDUSTRY

Summary

The unique properties of epoxy resins allow rating these polymers among the best gluing materials. Their superiority results, among other things, from their perfect adhesion to surfaces to be glued and their good chemical resistance. Their use is made easier by the possibility of carrying out the curing process only by applying pressure ensuring tight fitting of the glued surfaces. An epoxy joint can sometimes replace such joining methods as riveting or welding. This seems to be particularly important where great surface smoothness is required. The possibility of joining together different materials, e.g. metals, glass, ceramics, concrete, plastics and rubber is also essential. Modified epoxy adhesives of increased elasticity are a perfect solution in the case of expansion coefficient differences of joined materials and cured resin. The paper describes the research on Epidian 5 epoxy resin and a compound of the same resin partially replaced by the glycolisate of waste poly(ethylene terephthalate)(PET). Chosen properties of the compounds obtained were compared with a view to their application as the main component of adhesives used in building industry. It was demonstrated that the recommended epoxy compound shows good mechanical properties and at the same time the modifier that was applied works as a substance upgrading the elasticity of the adhesive joint. Additionally, the modifier reduces the production cost of the adhesives which are thought to be relatively expensive. The use of materials from recycling (waste PET) as epoxy adhesive modifiers creates a chance to improve the technical properties of adhesives and is at the same time beneficial to the environment.

Keywords: PET waste, mechanical properties, weld flexibility, epoxy adhesives

DOI:10.7862/rb.2014.79

Przesłano do redakcji: 24.11.2014 r.

Przyjęto do druku: 16.12.2014 r.