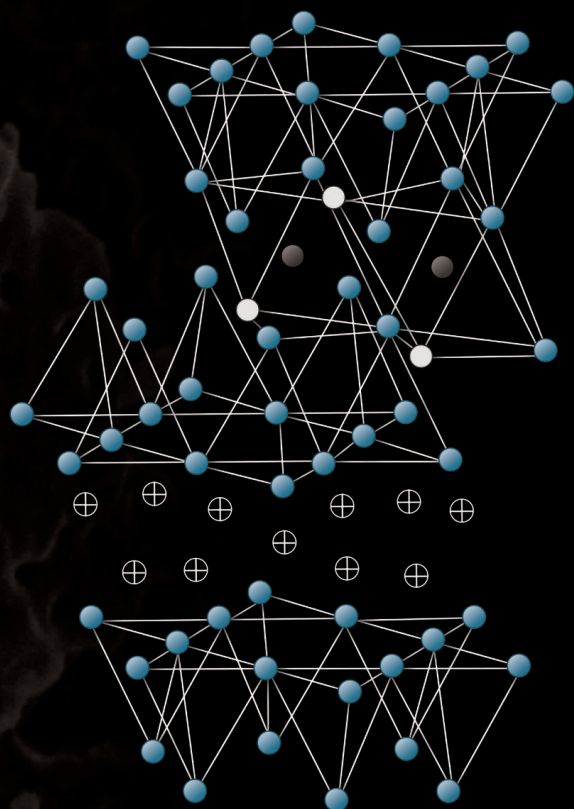


Wpływ napętniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na wybrane właściwości klejów epoksydowych

Katarzyna Biruk-Urban
Józef Kuczmaszewski



**Wpływ napętniaczy
o dużym stopniu
rozdrobnienia
na wybrane właściwości
klejów epoksydowych**

Rada Naukowa Wydawnictwa Politechniki Lubelskiej

Przewodnicząca:

Agnieszka RZEPKA

Dyrektor CIN-T:

Katarzyna WEINPER

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej:

Magdalena CHOŁOJCZYK

Karolina FAMULSKA-CIESIELSKA

Jarosław GAJDA

Anna KOŁTUNOWSKA

Katarzyna PEŁKA-SMĘTEK

Anna STROJEK

Przedstawiciele Dyscyplin Naukowych Politechniki Lubelskiej:

Marzenna DUDZIŃSKA

Małgorzata FRANUS

Arkadiusz GOLA

Paweł KARCZMAREK

Beata KOWALSKA

Anna KUCZMASZEWSKA

Jarosław LATALSKI

Tomasz LIPECKI

Zbigniew ŁAGODOWSKI

Joanna PAWŁAT

Lucjan PAWŁOWSKI

Natalia PRZESMYCKA

Magdalena RZEMIENIAK

Mariusz ŚNIADKOWSKI

Przedstawiciele honorowi:

Zhihong CAO, Chiny

Miroslav GEJDOŠ, Słowacja

Karol HENSEL, Słowacja

Hrvoje KOZMAR, Chorwacja

Frantisek KRCMA, Czechy

Sergio Lujan MORA, Hiszpania

Dilbar MUKHAMEDOVA, Uzbekistan

Sirgii PAWŁOW, Ukraina

Natalia SAVINA, Ukraina

Natia SHENGELIA, Gruzja

Daniele ZULLI, Włochy

Wpływ napętniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na wybrane właściwości klejów epoksydowych

Katarzyna Biruk-Urban
Józef Kuczmaszewski



Lublin 2024

RECENZENCI:

prof. dr hab. inż. **Mariusz Oleksy**, Politechnika Rzeszowska

dr hab. inż. **Arkadiusz Kloziński**, Politechnika Poznańska

Publikacja wydana za zgodą
Rektora Politechniki Lubelskiej

ISBN: 978-83-7947-581-0
(wersja drukowana)

ISBN: 978-83-7947-582-7
(wersja elektroniczna)

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.wpl.pollub.pl
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59



**WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI
LUBELSKIEJ**

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach
4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i akronimów stosowanych w monografii	9
1. Kleje i klejenie	13
1.1. Wprowadzenie	13
1.2. Elementy teorii adhezji	16
1.3. Technologia klejenia	22
1.4. Technologie klejenia materiałów kompozytowych	25
1.5. Badania klejów i połączeń klejowych	26
1.6. Wytrzymałość połączeń klejowych	39
2. Modyfikacja klejów epoksydowych	49
2.1. Modyfikacja chemiczna i fizyczna	49
2.2. Klasyfikacja napelnaczy	50
2.3. Wpływ napelnaczy na właściwości tworzyw epoksydowych	55
2.4. Palność tworzyw epoksydowych	58
2.5. Metody wytwarzania modyfikowanych klejów epoksydowych	60
3. Ocena stanu wiedzy i wnioski	63
4. Badania właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych	67
4.1. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach	67
4.1.1. Żywice epoksydowe	67
4.1.2. Napelniacze o dużym stopniu rozdrobnienia	69
4.2. Badania podstawowych właściwości mechanicznych	71
4.2.1. Badania wytrzymałości połączeń klejowych	71
4.2.2. Wyznaczanie modułu Younga	91
4.2.3. Badania udarności	95
4.3. Badania podstawowych właściwości adhezyjnych oraz struktury	98
4.3.1. Określanie wartości swobodnej energii powierzchniowej	98
4.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa	102
4.4. Badania właściwości cieplnych oraz palności	110
4.4.1. Analiza termogravimetryczna	110
4.4.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa	116
4.4.3. Oznaczanie wskaźnika tlenowego	127
5. Dyskusja wyników i wnioski	131
6. Podsumowanie	135
Literatura	137

Wpływ napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na wybrane właściwości klejów epoksydowych

Przedmiotem niniejszej monografii jest przedstawienie wybranych zagadnień związanych z modyfikacją żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia w celu zastosowania ich jako tworzyw adhezyjnych w połączeniach klejowych. Podstawowym celem przeprowadzonych badań oraz analiz było zebranie i uporządkowanie wiedzy mającej istotne znaczenie w procesie projektowania oraz wykonywania połączeń klejowych z wykorzystaniem żywic epoksydowych, które zostały poddane fizycznej modyfikacji przez wprowadzenie napełniaczy w postaci krzemionów warstwowych oraz nanokrzemionki sferycznej. Poza kształtem napełniacza wprowadzone cząstki różniły się rozmiarem, sposobem otrzymywania, a także tym, że poszczególne kompozycje przygotowano dzięki różnym technologiom mieszania.

Badania doświadczalne modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia kompozycji dotyczyły właściwości mechanicznych, cieplnych, adhezyjnych, palności, a także badania struktury. Założono, że wprowadzony do żywic epoksydowych napełniacz będzie oddziaływał korzystnie na wytrzymałość połączeń klejowych eksploatowanych w podwyższonych temperaturach oraz palność tak modyfikowanych klejów. Ponadto badano inne właściwości uzyskanych kompozycji w celu uzyskania pełnej oceny wpływu wprowadzonego napełniacza na określone właściwości. Ocenie poddano również sposób mieszania napełniaczy z żywicami epoksydowymi.

Monografię zakończono dyskusją wyników, wnioskami oraz podsumowaniem.

Słowa kluczowe: napełniacze, połączenia klejowe, właściwości klejów epoksydowych.

The influence of fine-grained fillers on selected properties of epoxy adhesives

The subject of this monograph is to present some selected problems related to epoxy resin modification with a high degree of granularity fillers in the aim of application in bonding joints. The tests and analyses were conducted with a view to acquiring and broadening knowledge of vital importance in the process of designing and manufacturing bonding joints on the basis of epoxy resins, which were physically modified by adding layer silicate and spherical nanosilica. Except for the filler shape, introduced particles differed in size and production method. Furthermore the specific compositions were prepared using different mixing technologies.

Experimental studies/research of compositions modified by fillers with a high degree of granularity covered not only mechanical, thermal and adhesive properties, but also the combustibility, and the study of the analyzed materials' structure. The filler introduced into epoxy resin was assumed to advantageously affect the strength of bonding joints operated in high temperatures and the combustibility of adhesives modified in such a way. Moreover so as to obtain the complete evaluation of filler influence on defined properties, other properties of analyzed compositions were studied. Mixing methods of fillers with epoxy resins were also evaluated.

Dissertation was finished with the discussion of results, conclusions and summary.

Keywords: fillers, adhesive joints, properties of epoxy adhesives.

Wykaz ważniejszych oznaczeń i akronimów stosowanych w monografii

- L_u – praca potrzebna do złamania próbki w badaniach udarności
- U – udarność
- S_0 – przekrój poprzeczny próbki w badaniach udarności
- g – przyspieszenie ziemskie
- m – masa młota w próbie udarności wg Charpy’ego
- h_1 – wysokość początkowa młota
- h_2 – wysokość końcowa młota
- SEP – swobodna energia powierzchniowa
- σ_{SV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz
- σ_{LV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz
- Θ_Y – równowagowy kąt zwilżania
- γ_{SV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – gaz
- γ_{SL} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – ciecz
- γ_{LV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciecz – gaz
- Θ – kąt zwilżania zmierzony na badanej powierzchni rzeczywistej
- γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego
- γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej
- Θ_A – kąt napływu
- Θ_R – kąt cofania
- γ_S^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów
- γ_S^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów
- γ_d – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu
- γ_d^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu
- γ_d^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu
- γ_w – swobodna energia powierzchniowa wody
- γ_w^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody
- γ_w^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody

- Θ_d – kąt zwilżania diiodometanem
 Θ_w – kąt zwilżania wodą
 T_r – temperatura rozkładu
DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa
TGA – analiza termogravimetryczna
DTA – różnicowa analiza termiczna
 T_g – temperatura zeszklenia
 T_p – temperatura płynięcia
 T_m – temperatura mięknięcia
 T_{kruch} – temperatura kruchości
 E – współczynnik sprężystości wzdłużnej elementów łączonych
 δ_b – grubość klejonych elementów
 δ_k – grubość spoiny klejowej
 G_k – współczynnik sprężystości poprzecznej kleju
 l_{gr} – graniczna długość zakładki
 Rm – wytrzymałość na rozciąganie
 Re – granica plastyczności
MMT – montmorylonit
OI – wskaźnik tlenowy

Kleje i klejenie

1.1. Wprowadzenie

Od wieków różne sposoby łączenia materiałów odgrywają istotną rolę w życiu każdego człowieka. Z materiałami łączonymi przy zastosowaniu spawania, zgrzewania, nitowania, połączeniami adhezyjnymi itp. mamy styczność praktycznie każdego dnia. Tego typu połączenia stosowane są w każdej gałęzi przemysłu, a nawet medycynie czy sporcie. Towarzyszą nam również w życiu codziennym. Jednym z najbardziej rozwijanych sposobów łączenia materiałów jest klejenie, którego główną zaletą jest możliwość łączenia materiałów charakteryzujących się różnorodnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Ze względu na szerokie zastosowanie technologii klejenia kleje muszą spełniać coraz to nowe wymagania i poddawane są modyfikacjom, mającym na celu nadanie im nowych, korzystnych dla użytkownika właściwości. Czołowi producenci klejów, a także różne jednostki badawcze prowadzą nieustanne prace mające na celu otrzymanie klejów o możliwie najlepszych właściwościach.

Jedną z miar właściwości klejów jest wytrzymałość połączenia klejowego. Zależy ona od czynników konstrukcyjnych i technologicznych, wśród których można wymienić: grubość klejonych elementów, grubość spoiny klejowej, wymiary połączenia oraz odpowiednie przygotowanie powierzchni, rodzaj kleju, a także warunki utwardzania. Wytrzymałość połączenia klejowego zależy również od warunków, w jakich klej ma być eksploatowany. Kleje epoksydowe, stanowiące jeden z najbardziej rozpowszechnionych i uniwersalnych rodzajów klejów, charakteryzują się spadkiem wytrzymałości w podwyższonych temperaturach. W związku z tym, że są one powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w lotnictwie, zasadne wydaje się podejmowanie

badania mających na celu uzyskanie wzrostu wytrzymałości połączeń klejowych eksploatowanych w podwyższonych temperaturach. Ponadto należy dążyć do polepszenia innych właściwości lub nadania nowych. Jednym z innowacyjnych kierunków badań i nowoczesnych technologii jest zastosowanie nanonapełniaczy, których nawet niewielki dodatek może wpływać na poprawę określonych właściwości danego kleju. Nie jest znany uniwersalny napełniacz, który wpływa na oczekiwaną zmianę wszystkich właściwości. Przy poprawianiu np. właściwości cieplnych może okazać się, że następuje pogorszenie innych. Dlatego w monografii podjęto problem modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia głównie w celu podniesienia ich odporności cieplnej, a także ograniczenia palności, która w przemyśle lotniczym stanowi bardzo istotne kryterium.

Celem badań, których wyniki przedstawiono w monografii, jest ocena wpływu napełniaczy o różnych kształtach i rozmiarach na wybrane właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych, zwłaszcza w kontekście zastosowania ich w wyrobach eksploatowanych w podwyższonych temperaturach. Tego typu kleje mogą mieć szczególne znaczenie dla wyrobów stosowanych w lotnictwie, gdzie wszystkie części muszą spełniać bardzo rygorystyczne wymagania przepisów lotniczych.

Przy różnych sposobach modyfikacji żywic epoksydowych należy uwzględnić, że wpływając na zmianę określonych właściwości, możemy jednocześnie wpłynąć na zmianę innych, niekoniecznie w kierunku pożądanym. Nie jest znany uniwersalny napełniacz, którego dodatek ma wyłącznie korzystny wpływ na wszystkie parametry badanych klejów ocenianych według określonego kryterium. Dlatego poza badaniem właściwości cieplnych i palności zasadne jest analizowanie wpływu zastosowanych napełniaczy na inne właściwości, np. mechaniczne i adhezyjne, a także ich wpływ na strukturę utwardzonych klejów epoksydowych.

Monografia swoim zakresem obejmuje część teoretyczną oraz część doświadczalną. Część teoretyczna oparta jest na przeglądzie literatury związanej z tematyką monografii. Druga część obejmuje badania, które mają na celu określenie wpływu napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na wybrane właściwości klejów epoksydowych. Badania doświadczalne obejmowały dwa rodzaje żywic epoksydowych o różnych lepkościach (Epidian 53 oraz Epidian 57) modyfikowane czterema rodzajami napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia (NanoBent ZR-1

oraz 3 rodzaje nanokrzemionki: SGS-6/S, SGS-6/S/A 187, SGS-6/S/HS). Część badawcza swoim zakresem obejmowała badanie następujących właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych:

- właściwości cieplne,
- właściwości adhezyjne,
- właściwości mechaniczne,
- palność.

Badanie właściwości cieplnych modyfikowanych klejów epoksydowych odbywało się przy użyciu dwóch metod pomiarowych: skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz analizy termograwimetrycznej dla przygotowanych modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Właściwości mechaniczne zostały określone przez próby udarności (na podstawie metody Charpy'ego) oraz badania modułów Younga. Wytrzymałość mechaniczna modyfikowanych klejów epoksydowych badana była przy zastosowaniu jednozakładkowych połączeń klejowych blach stalowych. Palność została określona przez oznaczenie wskaźnika tlenowego.

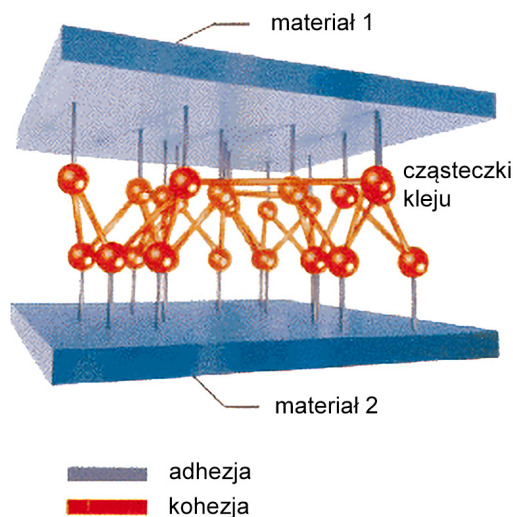
Właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych są ściśle związane z rodzajem wprowadzonego do kleju napełniacza, wielkością jego cząstek, zawartością, odpowiednim zdyspergowaniem itp. Właściwości te mogą ulec zmianie zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych.

Żywice epoksydowe są powszechnie stosowane w połączeniach klejowych. Istotne jest więc określenie wpływu dodanego do kleju napełniacza na wytrzymałość statyczną połączeń klejowych. Połączenia takie mogą być stosowane w lotnictwie, muszą jednak spełniać wymagania przepisów lotniczych. Jednym z istotnych kryteriów przepisów lotniczych jest spełnienie wymagań w zakresie palności.

Celem monografii jest sprawdzenie, w jakim stopniu dodatek napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia wpływa na zmiany właściwości cieplnych, adhezyjnych i mechanicznych w temperaturze otoczenia oraz w temperaturach podwyższonych. Ponadto badania powinny dać odpowiedź na pytanie, czy wprowadzenie do kleju epoksydowego analizowanych napełniaczy wpłynie korzystnie na wytrzymałość statyczną połączeń klejowych metali oraz palność samych klejów.

1.2. Elementy teorii adhezji

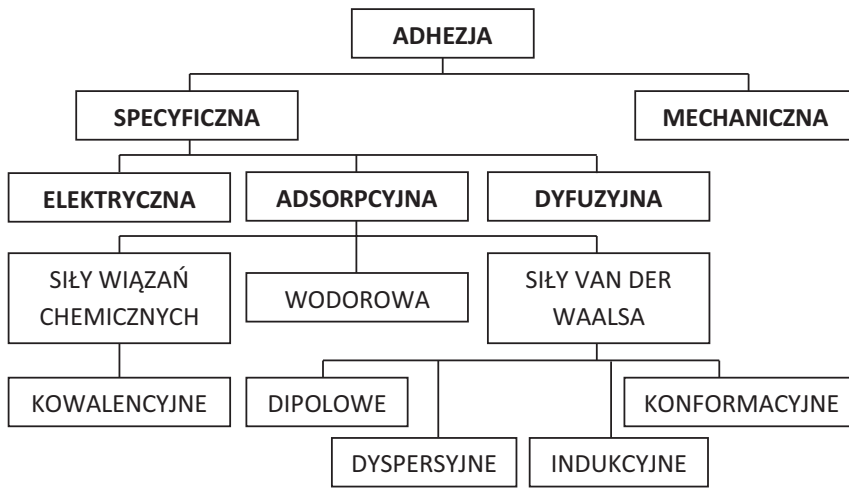
Uzyskanie trwałego i funkcjonalnego połączenia klejowego wymaga, aby zostały spełnione dwa podstawowe warunki: odpowiednie związanie spoiny klejowej z powierzchnią klejonego materiału (adhezja) oraz osiągnięcie odpowiedniej wytrzymałości w samej spoinie klejowej (kohezja). Zjawiska związane z powstaniem połączenia klejowego przedstawiono na rysunku 1.1.



Rys. 1.1. Schemat połączenia klejowego [115]

Adhezja (z łac. *adhaesio* – szepianie, przyleganie, przyczepność) jest to jedno z podstawowych zjawisk fizycznych, mające kluczowe znaczenie w procesach klejenia. Polega na łączeniu się powierzchniowych warstw dwóch różnych ciał, które są ze sobą zetknięte, pod wpływem działania sił przyciągania. Czynniki bezpośrednio wpływającymi na adhezję są: oddziaływanie fizykochemiczne spoiny i łączonych powierzchni oraz stopień „schropowacenia” stykających się powierzchni. Z czynników tych wynika podział na adhezję specyficzną (właściwą) oraz mechaniczną [12, 19, 49, 120].

Teorie adhezji, powstające i rozwijające się od lat dwudziestych ubiegłego wieku, można sklasyfikować wg schematu przedstawionego na rysunek 1.2 [69].



Rys. 1.2. Klasyfikacja teorii adhezji i sił wiązań adhezyjnych (opracowanie na podstawie [69])

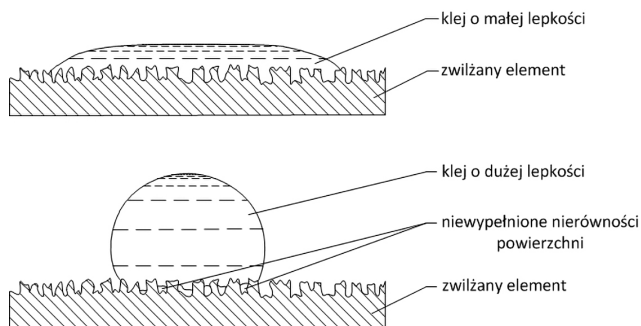
Teoria adhezji mechanicznej została sformułowana przez McBaina. Teoria ta, opiera się na założeniu, że o wytrzymałości połączenia klejowego decyduje wytrzymałość kleju lub łączonych materiałów, a nie zjawiska, które zachodzą na granicy dwóch faz [79, 81]. Powierzchnie łączonych materiałów można sklejać na skutek wnikania kleju w nierówności i pory występujące na ich powierzchni (rys. 1.3). Adhezję mechaniczną można więc traktować jako wynik oporu, jaki masa klejowa zestalona w nierównościach powierzchni stawia sile zewnętrznej. Ma ona większe znaczenie w przypadku łączenia materiałów porowatych (np. papier, drewno, korek itp.) niż w przypadku łączenia materiałów gładkich i litych (np. metale, szkło, tworzywa polimerowe itp.). Należy podkreślić, że adhezja mechaniczna nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość połączenia klejowego, jednak istotnie zwiększa ją przez odpowiednie „schropowacenie” klejonych powierzchni (np. przez obróbkę mechaniczną) [19, 110, 120].



Rys. 1.3. Adhezja mechaniczna (opracowanie na podstawie [68])

Stopień wnikania kleju w nierówności zależy głównie od lepkości kleju, temperatury, ciśnienia, czasu wnikania oraz od przekroju

i głębokości wgłębień [69]. Kleje charakteryzujące się dużą lepkością, np. w postaci pasty, słabo zwilżają oraz słabo rozplývają się na powierzchni klejonej, przez co niedokładnie wnikają w nierówności powierzchni, obniżając tym samym wytrzymałość połączenia klejowego. Różnice w zwilżaniu powierzchni przez kleje odznaczające się małą i dużą lepkością przedstawiono na rysunku 1.4.



Rys. 1.4. Zwilżanie powierzchni klejami o dużej i małej lepkości (opracowanie na podstawie [79])

Adhezja specyficzna (właściwa) powstaje na skutek działania sił międzycząsteczkowych powstających pomiędzy klejem a podłożem, co przejawia się zwilżaniem powierzchni przez klej. Zjawisko to może być wywołane siłami wiązań chemicznych, adsorpcji fizycznej i chemicznej, siłami elektrostatycznymi lub innymi siłami przyciągania. Wyjaśnia ona przyczepność kleju do materiału o zwartej i gładkiej powierzchni, np. metal, szkło, tworzywo polimerowe itp.

Wyróżnia się trzy teorie adhezji właściwej [19]:

- adsorpcyjna,
- elektryczna,
- dyfuzyjna.

Teoria adsorpcyjna oparta jest na zjawiskach adsorpcji fizycznej i chemisorpcji. Wyjaśnia ona powstawanie więzi pomiędzy powłoką polimerową a niektórymi rodzajami łączonych materiałów. Jeśli podłoże jest ciałem stałym o dużej gęstości (np. metal), to istnieje małe prawdopodobieństwo, aby zachodziło zjawisko dyfuzji cząsteczek pokrywającego go polimeru w głąb danego materiału. W takich przypadkach na skutek adsorpcji makrocząsteczek polimeru na powierzchni ciała stałego lub w efekcie reakcji chemicznej (chemisorpcji) powstają więzi adhezyjne. Adsorpcja (czyli nagromadzenie cząsteczek z fazy gazowej lub ciekłej na

powierzchni ciała stałego) zachodzi na skutek działania sił van der Waalsa: dipolowych, indukcyjnych lub dyspersyjnych [2, 19, 20, 110].

Siły van der Waalsa są to siły działające pomiędzy cząsteczkami substancji gazowych i ciekłych, jak również pomiędzy cząsteczkami w sieciach kryształów cząsteczkowych. Najsilniej działają w kryształach i cieczach, najslabiej w gazach, ze względu na odległość między cząsteczkami w poszczególnych substancjach. Siły van der Waalsa dzielą się na: siły dipolowe, indukcyjne oraz dyspersyjne [20, 120].

Siły dipolowe (zwane też siłami orientacyjnymi lub siłami Keesoma) mają charakter elektrostatyczny i wynikają z istnienia dipoli stałych. Substancje w zależności od stanu polarnego dzielą się na: niepolarne, polarne dodatnio, polarne ujemnie oraz polarne dodatnio-ujemne. Aby otrzymać wytrzymałe połączenie pomiędzy klejem a podłożem materiały polarne należy kleić klejami polarnymi, a niepolarne – klejami niepolarnymi [19].

Siły indukcyjne (zwane też siłami Debye'a) powstają na skutek oddziaływania końca jednego dipola na cząsteczkę, która wykazuje skłonność do polaryzacji. Powstają wówczas tzw. dipole indukowane. Łatwo polaryzującymi się cząsteczkami są cząsteczki zawierające grupy o wiązaniach nienasyconych, pierścieniach benzenowych lub naftalenowych. Siły wytworzone przez indukcję są małe i ich znaczenie w adhezji jest również niewielkie, a zasięg ich oddziaływania (rzędu 35–48 nm) występuje tylko przy przestrzennie dogodnych warunkach [19, 110].

Siły dyspersyjne nie są siłami polarnymi. Powstają pomiędzy atomami oddziaływującymi na siebie okresowo. Oddziaływanie to ma charakter cyklicznie zmienny, powtarzający się, co prowadzi do pulsowania energii układu, prowadzącej do powstania sił dyspersyjnych. Energię oddziaływania określa zależność [19]:

$$E = \frac{3}{4} h \cdot v_0 \cdot \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (1.1)$$

gdzie:

E – energia oddziaływania,

h – stała Plancka,

v_0 – częstotliwość drgań,

α – polaryzowalność cząsteczki,

r – odległość pomiędzy oddziaływującymi atomami.

Wartość sił dyspersji jest proporcjonalna do liczby atomowej oraz liczby grup funkcyjnych. Występowanie sił dyspersyjnych tłumaczy zjawisko adhezji polimerów wielkocząsteczkowych, które nie zawierają grup polarnych [19, 110].

Cechą charakterystyczną dla sił dyspersyjnych jest ich uniwersalność. Siły dyspersyjne występują pomiędzy zarówno takimi samymi, jak i różnymi rodzajami atomów lub cząsteczek. Warunkiem tych oddziaływań jest bezpośrednio zbliżenie cząsteczek do siebie ze względu na to, że zakres oddziaływania dyspersyjnego jest mniejszy niż 1 nm. Cechą charakterystyczną sił dyspersyjnych jest to, że ich oddziaływanie nie jest zależne od zmian temperatury [120].

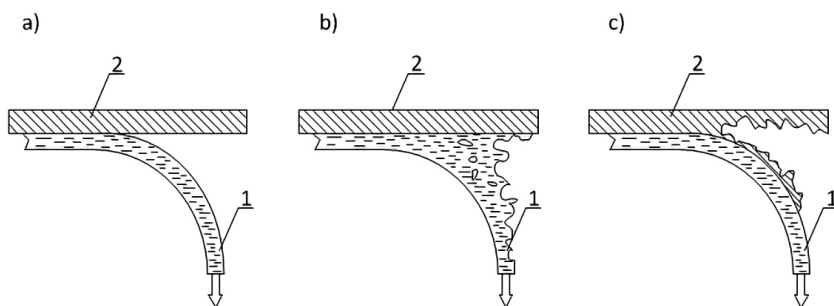
Kolejna teoria – teoria elektryczna zakłada, że powierzchnie spoiwa i materiału klejonego tworzą duże, naładowane elektrycznie warstwy, które się przyciągają. W przypadku styku dwóch różnych polimerów lub w przypadku styku polimeru z metalem następuje przechodzenie elektronów z jednego materiału na drugi. W wyniku tego zjawiska jedna warstwa jest bogatsza, a druga uboższa w elektrony. Gdy działa zewnętrzna siła, która próbuje rozdzielić te powierzchnie, następuje zwiększenie różnicy potencjałów i do momentu zniszczenia połączenia powstają liczne wyładowania elektryczne mające na celu wyrównanie potencjału. Teoria adhezji elektrycznej ma związek z teorią adsorpcyjną, ponieważ przejście elektronów wywoływane jest orientowaną adsorpcją grup polarnych kleju na powierzchni ciała łączącego, co wynika z obecności i liczby grup polarnych [19, 20].

Ostatnia teoria – teoria dyfuzyjna zakłada, że niektóre składniki klejów mogą rozpuszczać powierzchnię materiału klejonego i dyfundować w jego głąb, a następujące procesy dyfuzyjne wynikają z różnicy potencjałów termodynamicznych. Dyfuzja cząsteczek będzie wzrastać wraz ze wzrostem temperatury, ciśnienia oraz czasu bez względu na występowanie innych sił, sił międzycząsteczkowych, wiązań kowalencyjnych itp. [19, 81].

Istotną rolę dla właściwości połączenia klejowego odgrywa kohezja (z łac. *cohaesio* – spójność). Określa ono wytrzymałość mechaniczną spoiwy klejowej, która powstaje na skutek wzajemnego przyciągania się cząsteczek spoiwa. Największą kohezją odznaczają się ciała stałe, mniejszą ciecze, a prawie jej zupełny brak jest charakterystyczny dla gazów. Efektem działania kohezji jest m.in. napięcie

powierzchniowe cieczy [19, 120]. Do zniszczenia połączenia klejowego może dojść w trzech przypadkach [19, 110]:

- oderwania warstwy kleju od materiału – zniszczenia adhezyjnego, które powstaje, gdy siły adhezji są mniejsze od sił spójności oraz od sił obciążenia zewnętrznego (rys. 1.5a);
- zniszczenia błony klejowej – zniszczenia kohezyjnego, które zachodzi, gdy siły wiązań międzycząsteczkowych kleju są mniejsze od sił spójności oraz od sił obciążenia (rys. 1.5b);
- zniszczenia sklejonego materiału – zniszczenia materiału konstrukcyjnego, które następuje, gdy siły spójności kleju i siły przyczepności są porównywalne lub przewyższają siły spójności klejonego materiału (rys. 1.5c).



Rys. 1.5. Rodzaje zniszczenia połączeń klejowych:

a – adhezyjne, b – kohezyjne, c – materiałowe (opracowanie na podstawie [110])

Kleje konstrukcyjne w stanie utwardzonym są zwykle tworzywami polimerowymi, a ich kohezja zależy od: struktury (łańcuchowej, rozgałęzionej, usieciowanej o małej lub dużej gęstości), budowy chemicznej, a także innych czynników, takich jak np. stan skupienia czy mikrostruktura materiału. Siły kohezji zależą również od stopnia zorganizowania cząsteczek w materiale. Największe siły występują w ciałach stałych (które odznaczają się wysokim stopniem zorganizowania cząsteczek), najmniejsze są charakterystyczne dla gazów. Czynnikiem wpływającym na siły kohezji są występujące w strukturze defekty (np. mikropęknięcia), a także temperatura, która po osiągnięciu wartości krytycznej charakterystycznej dla danego materiału powoduje zerwanie sił spójności i rozdzielenie ciała na części (tzw. dekohezja) [35, 81]. Znacząco na wartość kohezji aż w 80–100% wpływają siły dyspersyjne, które zależą od długości łańcucha makrocząsteczki, czyli od ciężaru cząsteczkowego. Wzrost kohezji następuje wraz ze wzrostem jej polarności, a wpro-

wadzenie napełniaczy w postaci proszkowej lub włóknistej powoduje również wzrost wytrzymałości kohezyjnej złącza [110].

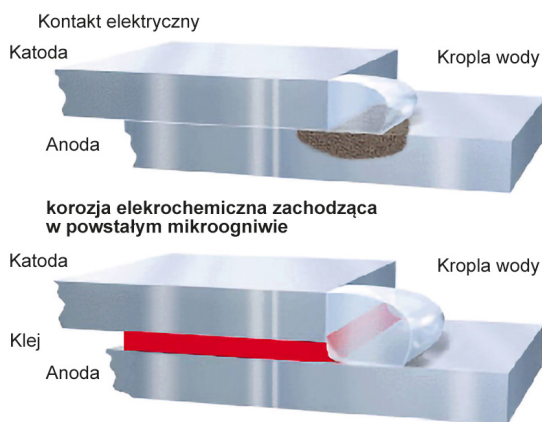
1.3. Technologia klejenia

Klejenie jest jednym z najstarszych sposobów łączenia materiałów, a jego początki mogą być datowane nawet na 40 tys. lat p.n.e [80]. Początkowo klejenie było procesem mało skomplikowanym, bazującym na naturalnych materiałach, a inspirację stanowiła sama przyroda. Wraz z biegiem lat, ze względu na nowe wymagania stawiane klejom oraz nowe zastosowania technologii klejenia, proces ten był nieustannie ulepszany i prowadzono liczne prace badawcze mające na celu uzyskanie jak najlepszych właściwości stosowanych klejów.

Technologia klejenia jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych sposobów łączenia różnych materiałów, który obecny jest praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu w większym lub mniejszym zakresie. Proces klejenia dzięki dużej uniwersalności oraz możliwości klejenia ze sobą różnych materiałów stwarza innowacyjne możliwości zarówno w zakresie projektowania elementów maszyn, jak i w zakresie produkcji, stwarzając konkurencję dla tradycyjnych metod łączenia materiałów, takich jak: nitowanie, spawanie, zgrzewanie czy lutowanie.

Łączenie materiałów przy zastosowaniu technologii klejenia wykorzystywane jest w: lotnictwie (np. klejenie łopaty wirnika nośnego śmigłowca Mi-2, łączenie elementów wyposażenia kabin), budowie maszyn (np. do uszczelniania gwintów, wklejania łożysk, kół zębatych itp.), kosmonautyce, przemyśle drzewnym (np. w przemyśle meblarskim do oklejania drewna i tworzyw drewnopochodnych okleinami i foliami), przemyśle samochodowym (np. klejenie szczęki hamulcowej z okładziną cierną), przemyśle związanym z produkcją opakowań (np. opakowania klejone), medycynie (np. klejenie biomateriałów, części implantów), stomatologii (np. klejenie protez) i wielu innych gałęziach przemysłu. Tak szerokie zastosowanie technologii klejenia spowodowane jest przede wszystkim szeregiem zalet, jakimi odznacza się technologia klejenia. Do najważniejszych można zaliczyć [19, 31, 58, 92, 96, 103, 115]:

- równomierny rozkład naprężeń w łączonych elementach; brak miejscowej koncentracji naprężeń, które występują przy innych metodach łączenia, np. przy połączeniach nitowych, śrubowych itp., przez co zapewnia się uzyskanie większej wytrzymałości i sztywności konstrukcji;
- zachowanie gładkości powierzchni klejonych elementów, co jest bardzo istotne zwłaszcza w produkcji aerodynamicznych konstrukcji lotniczych lub przy łączeniu elementów spełniających rolę dekoracyjną;
- możliwość klejenia ze sobą różnych materiałów, o różnych grubościach, np. wklejanie krawędzi w nartach;
- brak zmian strukturalnych w łączonych materiałach;
- mała masa połączenia klejowego, co ma zastosowanie np. w przemyśle lotniczym, gdzie masa danej konstrukcji stanowi bardzo istotne kryterium;
- eliminowanie zjawiska korozji elektrochemicznej połączenia ze względu na to, że klej jest dobrym izolatorem elektrycznym i ogranicza wnikanie wilgoci do wnętrza skleiny (rys. 1.6);



Rys. 1.6. Korozja elektrochemiczna [115]

- możliwość łączenia elementów o skomplikowanych kształtach;
- możliwość łączenia elementów o małych wymiarach, np. podczas montażu aparatury precyzyjnej;
- szczelność połączenia; zabezpieczanie połączenia przed przedostawaniem się cieczy i gazów, np. w produkcji łodzi;

- skuteczne tłumienie drgań, ważne np. dla połączeń stosowanych w lotnictwie;
- możliwość zmniejszenia kosztów produkcji ze względu na małą pracochłonność wykonania połączenia oraz możliwość zautomatyzowania procesu klejenia.

Należy jednak podkreślić, że klejenie nie jest metodą, która może być zastosowana w każdej dziedzinie przemysłu. Istnieje wiele obszarów, gdzie ze względów technologicznych lub konstrukcyjnych bardziej zasadne wydaje się stosowanie innych sposobów łączenia materiałów.

Do najistotniejszych ograniczeń w stosowaniu połączeń klejowych należy zaliczyć [19, 31]:

- spadek wytrzymałości połączenia wraz ze wzrostem temperatury, wynikający z właściwości tworzyw polimerowych, które w podwyższonej temperaturze mogą zmieniać swoje właściwości mechaniczne lub ulec rozkładowi;
- konieczność właściwego projektowania połączeń klejowych, co wymaga większej pracochłonności niż w przypadku tradycyjnych metod łączenia materiałów;
- niską odporność na odrywanie i odwarstwianie;
- konieczność stosowania specjalnych sposobów przygotowania powierzchni w celu zapewnienia dobrej adhezji kleju;
- spadek wytrzymałości połączenia klejowego wraz z upływem czasu, spowodowany starzeniem tworzyw polimerowych oraz ich skłonnością do pęcznienia.

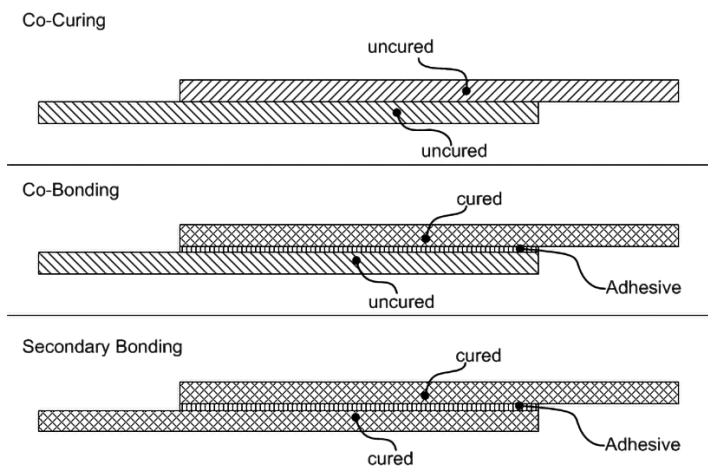
Pomimo występujących ograniczeń w stosowaniu technologii klejenia konstruktorzy czy technolodzy mają bardzo szeroki zakres wyboru kleju, tak aby połączenie zapewniało spełnienie wymogów konstrukcyjnych, technologicznych czy użytkowych. Jednak ze względu na tak szerokie zastosowanie technologii klejenia nieustannie prowadzone są prace badawcze nad fizyczną i chemiczną modyfikacją klejów, które mają za zadanie nadanie klejom nowych, oczekiwanych właściwości, dzięki którym będzie można wykorzystywać je w jeszcze większym zakresie w wielu gałęziach przemysłu. Nie jest znana uniwersalna metoda zapewniająca uzyskanie wszystkich oczekiwanych właściwości modyfikowanego kleju. Wybór odpowiedniego sposobu modyfikacji wymaga więc określenia wymagań stawianych klejowi. Należy liczyć się też z faktem, że „polepszenie” określonych właściwości może odbywać się kosztem pogorszenia innych.

1.4. Technologie klejenia materiałów kompozytowych

Znaczenie materiałów kompozytowych stale rośnie praktycznie w każdej gałęzi przemysłu. Są one w szczególności wykorzystywane w przemyśle lotniczym, głównie ze względu na małą masę elementów kompozytowych przy wysokiej wytrzymałości. Są stosowane zarówno na zewnętrzne konstrukcje lotnicze (tzw. *primary structures*), np. kadłuby, skrzydła, stateczniki, drzwi itp., oraz na konstrukcje wewnętrzne (tzw. *secondary structures*), np. kabiny, płyty podłogowe, panele ścienne, luki bagażowe itp. W przypadku niektórych konstrukcji lotniczych jak np. Airbus A350 lub Boeing 787 kompozyty stanowią ponad 50% ich konstrukcji [102]. Dlatego też są stale wdrażane nowe rozwiązania w obszarze produkcji nowych części, które również swoim zakresem obejmują połączenia klejowe. Wynika to również z faktu, że części kompozytowe w trakcie eksploatacji wymagają konserwacji lub napraw, np. przy zastosowaniu specjalnych klejonych łąt. Dzięki zastosowaniu tego typu połączeń można wyeliminować również zastosowanie elementów złącznych.

Wyróżniamy następujące rodzaje połączeń klejowych materiałów kompozytowych (rys. 1.7) [24, 83]:

- tzw. *co-curing*, który zapewnia otrzymanie w pełni zintegrowanego komponentu, bez dodatkowych naprężeń montażowych. W tego typu połączeniach mechanizm łączenia opiera się na sieciowaniu chemicznym, co zapewnia lepszą integralność strukturalną [62, 101]. Dużą zaletą tej technologii jest to, że zarówno proces utwardzania, jak i wiązania struktur kompozytowych osiągnany jest jednocześnie;
- tzw. *co-bonding*, który polega na utwardzaniu razem dwóch lub więcej elementów, z których co najmniej jeden jest w pełni utwardzony, a co najmniej jeden jest nieutwardzony [101, 117]. Technologia ta wymaga starannego przygotowania powierzchni wcześniej utwardzonego podłoża oraz zastosowania kleju na styku połączenia;
- tzw. *secondary bonding* – jest to technologia łączenia dwóch lub więcej wstępnie utwardzonych części kompozytowych, w ramach której jedyną zachodzącą reakcją chemiczną lub termiczną jest utwardzanie samego kleju. Proces ten wymaga przygotowania wcześniej utwardzonych powierzchni kompozytowych do klejenia, a także zastosowania oprzyrządowania w trakcie utwardzania kleju.



Rys. 1.7. Rodzaje połączeń klejowych materiałów kompozytowych [62]

Wśród przedstawionych powyżej rodzajów łączenia materiałów kompozytowych *co-curing* i *co-bonding* są używane najczęściej w początkowej fazie produkcji struktur lotniczych, ponieważ zapewniają one dobre właściwości wiążące oraz możliwość tworzenia dużych struktur. Jednak metody te wymagają zazwyczaj drogiego oprzyrządowania. *Secondary bonding* zapewnia możliwość szybszego montażu, łatwiejszej obsługi, niższych kosztów produkcji, a także możliwość stosowania tej metody na późniejszym etapie produkcji lub w naprawach części kompozytowych [116].

1.5. Badania klejów i połączeń klejowych

Określenie właściwości stosowanych klejów jest bardzo istotne z punktu widzenia osób projektujących połączenia klejowe, ponieważ odpowiednie dobranie kleju będzie decydowało o wytrzymałości połączenia, okresie użytkowania, trwałości, a przede wszystkim o bezpieczeństwie. Zdefiniowanie właściwości klejów będzie przesądzało również o możliwości ich zastosowania. Podobnie w przypadku klejów modyfikowanych. Aby były one dopuszczone do eksploatacji, muszą przejść wiele badań mających na celu określenie ich właściwości mechanicznych, elektrycznych, cieplnych i innych.

Problematyka monografii dotyczy modyfikacji żywic epoksydowych, które w stanie utwardzonym są tworzywami adhezyjnymi.

Ze względu na przeprowadzone modyfikacje żywic epoksydowych wymagają one wielu badań, które mają na celu określenie ich właściwości. Tworzywa polimerowe, którymi są tworzywa adhezyjne, badane będą na podstawie norm dotyczących badania tworzyw polimerowych.

W monografii zaprezentowano wyniki badań odnoszących się do właściwości mechanicznych, adhezyjnych, cieplnych, palności oraz struktur modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Z tego względu część teoretyczna dotycząca badań poszczególnych właściwości klejów modyfikowanych obejmuje tylko wyżej wymienione właściwości.

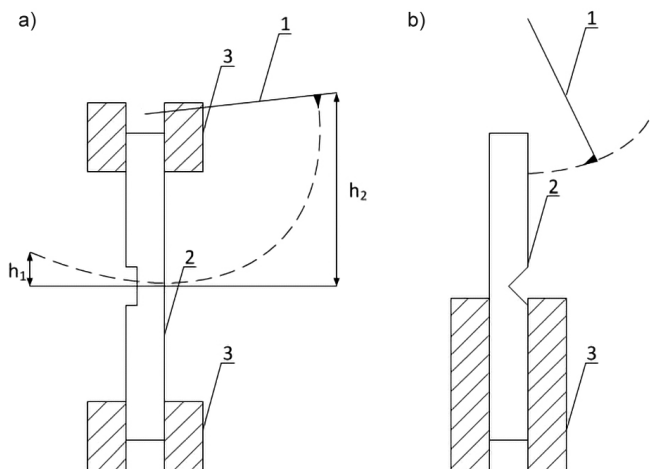
Badania właściwości mechanicznych dotyczą udarności oraz wytrzymałości połączeń klejowych. Badania związane z właściwościami mechanicznymi spoin klejowych opisane są w kolejnym rozdziale.

Elementy różnych konstrukcji w trakcie eksploatacji narażone są na obciążenia dynamiczne, istotna jest więc znajomość właściwości charakteryzujących zachowanie materiału w przypadku wystąpienia nagłych zmian obciążenia. Do ich określenia wykorzystuje się badania udarności, które pozwalają określić odporność na uderzenia. Badanie udarności najczęściej przeprowadzane jest przy użyciu prób udarowych zginania według Charpy'ego oraz według Izoda.

Udarność jest to odporność materiału na złamanie spowodowane siłą przyłożoną dynamicznie (udarowo). Może być wyznaczana przez próby rozciągania, ściskania, skręcania lub zginania. Najbardziej popularna jest udarowa próba zginania [119].

Udarność jest miarą kruchości materiałów określaną przez pracę potrzebną do dynamicznego złamania próbki i odnoszoną do wielkości poprzecznego przekroju próbki. Wyrażana jest w kJ/m^2 [11].

W pierwszej metodzie badania udarności – metodzie Charpy'ego (rys. 1.8a) – badane są próbki w postaci belek prostokątnych (z karbem lub bez karbu), podparte swobodnie na obu końcach. Młot poruszający się jak swobodne wahadło uderza w środek próbki pomiędzy podporami ze ściśle określoną prędkością (wynoszącą 2,9 lub 3,8 m/s). Spadający młot łamie próbkę, co pochłania odpowiednią energię, a wskazówka pokazuje pracę zużytą na zniszczenie próbki. W przypadku próbek z karbem młot uderza w powierzchnię przeciwną do karbu [11, 119, 127].



Rys. 1.8. Metody badania udarności: a) metoda Charpy'ego, b) metoda Izoda, gdzie: 1 – młot, 2 – badana próbka z karbem, 3 – uchwyt mocujący próbkę, h_1 – wysokość początkowa młota, h_2 – wysokość końcowa młota

W drugiej metodzie badania udarności – metodzie Izoda – badane próbki są również prostopadłościennymi, ale z karbem o przekroju trójkątnym. Są one zamocowane jednym końcem w uchwycie (rys. 1.8b). Poruszający się młot uderza w swobodny koniec próbki z prędkością 3,35 m/s [11, 119, 128].

Miarą udarności podczas zginania jest praca (L_u) potrzebna do złamania próbki. Stosunek tej pracy do pola powierzchni przekroju poprzecznego (S_0) próbki zginanej udarowo przyjęto nazywać udarnością (U) [119]:

$$U = \frac{L_u}{S_0} \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (1.2)$$

Udarność próbki może być wyznaczona również z równania [92]:

$$U = \frac{m \cdot g \cdot \Delta h}{S_0} \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (1.3)$$

gdzie:

m – masa młota,

g – przyspieszenie ziemskie,

$\Delta h = h_1 - h_2$ (rys. 1.7).

W technologii klejenia osiągnięcie odpowiednich właściwości adhezyjnych powierzchni jest oceniane przez wiele parametrów, do których można zaliczyć: zwilżalność określoną przez wartość kąta zwilżania, pracę adhezji oraz swobodną energię powierzchniową SEP. Parametry te charakteryzują właściwości adhezyjne materiałów, które przeznaczone są do procesów, w których adhezja odgrywa istotną rolę (np. klejenie, lakierowanie, uszczelnianie, malowanie itp.) [104, 107, 109].

Jako miarę właściwości adhezyjnych najczęściej przyjmuje się swobodną energię powierzchniową [66, 107, 120]. Jest ona jedną z funkcji termodynamicznych, która opisuje stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów [108]. Swobodna energia powierzchniowa jest równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz, w odwracalnym procesie izotermicznym [46, 120]. Wyrażana jest w $[mJ/m^2]$.

Swobodną energię powierzchniową cieczy wyznacza się metodami bezpośrednimi, natomiast w przypadku ciał stałych są to metody pośrednie. Metody pośrednie wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej danego materiału polegają na pomiarze kąta zwilżania różnymi cieciami (zwanymi cieciami pomiarowymi) [54]. Podstawą tej metody jest równanie Younga [14, 120], które zostało wyprowadzone z warunków równowagi sił, które reprezentują napięcia powierzchniowe w punkcie styku trzech faz – ciała stałego, cieczy i gazu (rys. 1.9):

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_Y \quad (1.4)$$

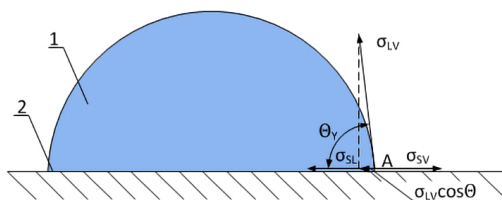
gdzie:

- σ_{SV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – gaz,
- σ_{SL} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz,
- σ_{LV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz,
- Θ_Y – równowagowy kąt zwilżania.

Równanie Younga można również „wyprowadzić” z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz (punkt A na rys. 1.9). Ma wtedy ono postać:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_Y \quad (1.5)$$

gdzie symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową, a pozostałe symbole mają znaczenie takie same jak w równaniu (1.4). Graficzna interpretacja równania Younga przedstawiona jest na rysunku poniżej.



Rys. 1.9. Graficzna interpretacja równania Younga, gdzie: 1 – kropla pomiarowa, 2 – badany materiał (opracowanie na podstawie [45, 51])

Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej z równania (1.5) nie jest możliwe ze względu na dwie niewiadome w równaniu: γ_{SV} i γ_{SL} . Dlatego też przyjmuje się założenia upraszczające przez zastosowanie w celach obliczeniowych równania w postaci [120]:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (1.6)$$

gdzie:

- γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,
- γ_{SL} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – ciecz,
- γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,
- Θ – kąt zwilżania zmierzony na badanej powierzchni rzeczywistej.

Z równania (1.6) także nie można w sposób bezpośredni za pomocą jednej cieczy pomiarowej wyznaczyć wartości swobodnej energii powierzchniowej. Powyższe równanie zostało „wyprowadzone” przy założeniu, że faza stała i ciekła oraz strefa międzyfazowa znajdują się w stanie równowagi. Jest to stan idealny, który jest nieosiągalny w normalnych warunkach wykonywania pomiarów. Dlatego też, aby równanie to mogło być zastosowane, muszą zostać spełnione następujące warunki podczas pomiaru kąta zwilżania [107, 120]:

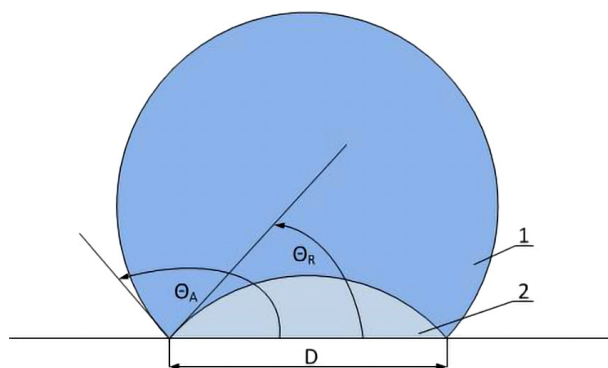
- Powierzchnia badanego materiału musi być sztywne i nieruchoma. Współczynnik sprężystości wzdłużnej musi mieć wartość większą niż 10 kPa, co zapobiega odkształceniom tworzywa pod wpływem ciężaru kropli pomiarowej;

- Powierzchnia badanego materiału musi odznaczać się odpowiednią chropowatością badanej powierzchni. Średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości nie może przekraczać $0,5 \mu\text{m}$;
- Powierzchnia i warstwa wierzchnia badanego materiału muszą być jednorodne pod względem fizycznym i chemicznym. Używana w badaniach ciecz pomiarowa nie może reagować z powierzchnią badanego materiału;
- Powierzchnia badanego materiału musi być wolna od zanieczyszczeń.

Spełnienie powyższych warunków ogranicza powstanie błędów pomiarowych wynikających z odstępstw od stanu równowagi oraz ograniczenia zmian kąta zwilżania pod wpływem różnych czynników, które są przyczyną rozmaitych stanów metastabilnych samej kropli. Efektem tych zjawisk jest histereza kąta zwilżania [107, 120].

Jeżeli powierzchnia materiału spełnia założenia wynikające z równania Younga, to osadzona na niej kropla cieczy pomiarowej znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, któremu odpowiada stan najmniejszej energii [19, 120]. Kąt zwilżania nazywany jest wtedy równowagowym kątem zwilżania i nie zależy od zmian objętości kropli pomiarowej. W przypadku, gdy kropla jest osadzona na powierzchni niespełniającej założeń równania Younga, to znajduje się ona w stanie metastabilnym, a kąt zwilżania może być większy lub mniejszy od kąta równowagowego. Zwiększanie objętości kropli cieczy pomiarowej powoduje początkowo jedynie zwiększanie kąta zwilżania do pewnej wartości granicznej, zwanej kątem napływu θ_A . Po przekroczeniu tej objętości następuje skokowa zmiana położenia kropli, zmniejsza się jej wysokość, zwiększa się pole powierzchni kontaktu z podłożem oraz zmniejsza się kąt zwilżania. Jeśli natomiast objętość kropli jest stopniowo zmniejszana, to początkowo nastąpi zmniejszenie kąta zwilżania do wartości zwanej kątem cofania θ_R . Następnie następuje skokowa zmiana położenia kropli, zwiększa się jej wysokość, zmniejsza pole powierzchni kontaktu z podłożem oraz zwiększa się kąt zwilżania. Efektem jest ustalenie nowego stanu metastabilnego położenia tej kropli, który charakteryzuje się kątem zwilżania większym od kąta cofania. Różnica między kątem napływu oraz kątem cofania określana jest histerezą kąta zwilżania [107, 120].

Na rysunku 1.10 przedstawiono ilustrację kąta cofania oraz kąta napływu przy zachowaniu stałej średnicy kropli (D), gdzie maksymalnej objętości kropli odpowiada kąt θ_A , a minimalnej – kąt θ_R .



Rys. 1.10. Ilustracja kątów Θ_A i Θ_R dla warunku $D = \text{const}$, gdzie: 1 – kropla o objętości maksymalnej, 2 – kropla o objętości minimalnej (opracowanie na podstawie [120])

Przyjmuje się, że histereza ma dwie podstawowe składowe. Pierwszą stanowi tzw. histereza termodynamiczna, której głównymi źródłami są chropowatość i heterogeniczność powierzchni oraz warstwy wierzchniej badanego materiału. Jest ona niezależna od czasu przebywania kropli pomiarowej na powierzchni przy założeniu, że jej objętość jest niezmienna w czasie. Druga składowa to tzw. histereza dynamiczna, której źródłem są następujące procesy: oddziaływania chemiczne cieczy pomiarowej – tworzywo, wnikanie cieczy pomiarowej w szczeliny znajdujące się na powierzchni tworzywa, zdolność atomów, grup funkcyjnych i fragmentów makrocząsteczek z warstwy wierzchniej do zmiany swojego położenia. Histereza dynamiczna jest zależna od czasu przebywania kropli na badanej powierzchni [120].

Zjawisko histerezy ma duże znaczenie praktyczne, m.in. podczas obliczania swobodnej energii powierzchniowej. Dotyczy to głównie problematyki, jaki kąt zwilżania powinien być przyjęty w równaniu 1.6. Aby otrzymać poprawny wynik obliczeń, należy przyjąć kąt zwilżania zwany Θ_A kątem napływu [107].

Wśród metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej można wyróżnić metodę Fowkesa, Owensa–Wendta, van Ossa–Chaudhury’ego–Gooda, Wu, Zismana i Neumanna [54, 109]. Na podstawie analizy literatury można uznać, że najczęściej wykorzystywaną metodą określania wartości swobodnej energii powierzchniowej jest metoda Owensa–Wendta [105, 122].

Jest ona stosowana do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej materiałów, m.in. tworzyw polimerowych [120]. Metoda ta po-

lega na określaniu składowej dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Głównym założeniem tej metody jest stwierdzenie, że swobodna energia powierzchniowa γ_S jest sumą dwóch składowych: dyspersyjnej γ_S^d oraz polarnej γ_S^p oraz że istnieje zależność [77, 120]:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1.7)$$

Pod pojęciem składowej polarnej rozumie się sumę składowych pochodzących od oddziaływań międzycząsteczkowych m.in. polarnych, wodorowych, indukcyjnych, kwasowo-zasadowych z wyjątkiem oddziaływań dyspersyjnych. Oddziaływania dyspersyjne natomiast stanowią składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej.

Aby wyznaczyć składową polarną i dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej, należy przeprowadzić pomiary kąta zwilżania powierzchni badanych materiałów za pomocą dwóch cieczy pomiarowych. Do badań wykorzystywane są cieczy pomiarowe o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz ich składowych: polarnej i dyspersyjnej. Jedna ciecz jest apolarna, druga bipolarna. W badaniach stosuje się najczęściej wodę destylowaną jako ciecz polarną oraz diiodometan jako apolarną.

Do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej γ_S wykorzystuje się zależności opisujące składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej [105, 108]:

$$\left(\gamma_S^d\right)^{1/2} = \frac{\gamma_d(\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \Theta_w + 1)}{2\left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}}\right)} \quad (1.8)$$

oraz składową polarną swobodnej energii powierzchniowej:

$$\left(\gamma_S^p\right)^{1/2} = \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (1.9)$$

gdzie:

γ_S^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,

- γ_S^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,
- γ_d – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu,
- γ_d^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,
- γ_d^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,
- γ_w – swobodna energia powierzchniowa wody,
- γ_w^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody,
- γ_w^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody,
- Θ_d – kąt zwilżania diiodometanem,
- Θ_w – kąt zwilżania wodą.

Metoda Owensa–Wendta jest jedną z najbardziej popularnych metod obliczania SEP materiałów polimerowych. W metodzie tej do pomiarów kątów zwilżania najczęściej stosuje się wodę i diiodometan [121].

Wartość swobodnej energii powierzchniowej jest bardzo istotna z punktu widzenia technologii klejenia. Dąży się do uzyskania wartości SEP łączonych elementów o minimum kilkanaście mJ/m^2 wyższej od wartości SEP kleju (co jest warunkiem dobrego zwilżania). W przypadku połączeń, które mają być eksploatowane w dłuższym okresie czasu, w zmiennych warunkach ważną rolę odgrywa składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej [67].

Dlatego istotnym elementem technologii klejenia jest odpowiednie przygotowanie warstwy wierzchniej materiałów przeznaczonych do klejenia, polegające na rozwinięciu powierzchni w sensie geometrycznym oraz zwiększenie aktywności fizykochemicznej warstwy wierzchniej łączonych materiałów. Powierzchnie łączonych elementów mogą być poddawane różnym procesom w celu zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej. Procesy te wykorzystują pojedynczo lub łącznie działanie sił mechanicznych, elektrycznych, cieplnych i czynników chemicznych [20, 46, 47, 49, 54, 65]. Jednym z obiecujących kierunków zwiększenia właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej jest ozonowanie. W metodzie tej ozon generowany jest w reaktorach plazmowych z wyładowaniami barierowymi. Ozon charakteryzuje się silnymi

właściami utleniającymi i rodnikotwórczymi, dlatego metoda ta może być szeroko stosowana zarówno w przemyśle tworzyw sztucznych (szczególnie w biomedycynie), budownictwie, lotnictwie, przemyśle metalurgicznym i ceramicznym [49, 91]. Prowadzone badania wykazują istotny wpływ ozonu na zwilżalność badanych powierzchni. Powierzchnie poddane ozonowaniu wykazują wzrost swobodnej energii powierzchniowej różnych materiałów po ozonowaniu [52, 53].

Przez pojęcie właściwości cieplnych należy rozumieć zmianę właściwości badanego materiału pod wpływem podwyższonej temperatury. Właściwości te noszą nazwę odporności cieplnej. Zmiana temperatury powoduje przemiany budowy fizycznej polimerów, a w konsekwencji zmianę ich właściwości. Od temperatury zależy oddziaływanie środowiska, w jakim dany klej będzie eksploatowany. Na skutek wzrostu temperatury następuje przyspieszenie agresywnego działania cieczy oraz zwiększa się szybkość reakcji chemicznych, jakie mogą zachodzić w trakcie użytkowania kleju. Ponadto utwardzony klej może ulegać degradacji lub depolimeryzacji w zbyt wysokiej temperaturze [11].

Wzrost temperatury powoduje wzrost intensywności różnorodnych drgań oraz ruchów atomów, merów, a także segmentów łańcuchów głównych w polimerze. Mogą występować przemieszczenia w obrębie budowy danego tworzywa polimerowego. Ze zmianą budowy fizycznej wiążą się ściśle charakterystyczne temperatury przemian stanu oraz temperatury charakterystyczne [39].

Temperatura rozkładu (T_r) (zwana temperaturą rozkładu lub temperaturą stabilności termicznej, z ang. *thermal stability*) jest to temperatura, w której rozpoczynają się procesy prowadzące do naruszenia budowy chemicznej w wyniku przekroczenia w otoczeniu wartości energii międzyatomowych wiązań w makrocząsteczkach. Reakcje, które rozpoczynają się w obrębie temperatury stabilności termicznej, są nieodwracalne, dochodzi do destrukcji termicznej [35]. Stabilność termiczna oceniana jest za pomocą termogravimetrii (TGA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) lub różnicowej analizy termicznej (DTA), które określają przejścia strukturalne spowodowane nieodwracalnymi zmianami w budowie chemicznej materiału podczas jego nagrzewania [43].

Temperatura odporności cieplnej (ang. *heat resistance*) określana jest jako temperatura, do której można ogrzewać polimer bez obawy, że zacznie on wyraźnie mięknąć. Stanowi ona najwyższą temperaturę,

w której badany materiał polimerowy może być stosowany pod obciążeniem. Charakteryzuje ona odwracalne zmiany właściwości fizycznych materiału polimerowego podczas jego ogrzewania [39, 43].

Aby scharakteryzować zachowanie się polimerów w zależności od temperatury, należy określić wartość ich temperatur charakterystycznych, które są ściśle związane z przemianami postaci strukturalnej lub stanu mechanicznego, a także budowy chemicznej, co w konsekwencji prowadzi do zmian różnych właściwości polimerów. Do temperatur charakterystycznych należą: temperatura zeszklenia (T_g), temperatura płynięcia (T_p), temperatura topnienia fazy krystalicznej (T_m), temperatura kruchości (T_{krucho}) oraz temperatura rozkładu (T_r) [39].

Temperaturą charakterystyczną dla przemian fazowych jest temperatura zeszklenia (T_g). W trakcie chłodzenia stopionego polimeru następuje jego przejście w stan szklisty. Wraz z obniżaniem temperatury następuje zwiększenie się lepkości polimeru, słabnie ruch kooperatywny makrocząsteczek, na skutek czego nie zdąży się ukształtować stan rozmieszczenia przestrzennego cząsteczek odpowiadający równowadze termodynamicznej w danej temperaturze. Po przekroczeniu określonej temperatury, zwanej temperaturą zeszklenia (T_g), ciecz przechodzi w stan szklisty, będący odmianą stanu stałego. Temperaturę zeszklenia wyznacza się jako punkt przecięcia dwóch stycznych do krzywej chłodzenia. Zależy ona od szybkości chłodzenia i ogrzewania [25, 97]. Po osiągnięciu temperatury zeszklenia zmieniają się właściwości polimerów, takie jak: gęstość, rozszerzalność cieplna, przewodnictwo cieplne, moduł Younga itp. [11].

Temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego lub odwrotnie nosi nazwę temperatury płynięcia (T_p). W stanie elastycznym pod wpływem przyłożonej siły polimer się odkształca, ale po pewnym czasie powraca do pierwotnego kształtu, natomiast w stanie plastycznym w wyniku przyłożonej siły następuje trwałe odkształcenie.

Poza T_g i T_p , które rozdzielają stan sprężysty od wysokoelastycznego i wysokoelastyczny od plastycznego, istotną rolę w przemianach cieplnych odgrywa temperatura topnienia fazy krystalicznej (T_m). Jej wartość zależy od: budowy makrocząsteczek danego polimeru, cech krystalograficznych, rodzaju i wielkości struktur nadcząsteczkowych, defektów oraz zewnętrznych warunków procesu krystalizacji.

Stan fizyczny szklisty dzieli się na zakres szklisty kruchy i szklisty z wymuszoną elastycznością. Temperatura kruchości (T_{krucho}) jest to temperatura przejścia ze stanu szklistego kruchego w stan szklisty

z wymuszoną elastycznością. Makroskopowo obserwuje się w tej temperaturze nieznaczną zmianę sztywności materiału.

Bardzo cennych informacji dotyczących zachowania się polimerów w odniesieniu do ich właściwości cieplnych dostarczają różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz analiza termogravimetryczna (TGA).

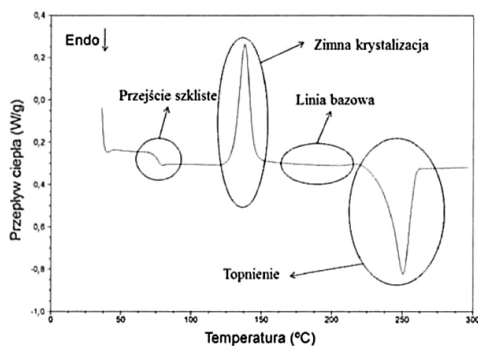
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC z ang. *differential scanning calorimetry*) służy do badania stanów fazowych polimerów oraz przejść pomiędzy tymi stanami. Polega na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych. Wykorzystywana jest głównie do oznaczania ciepła właściwego, temperatury zeszklenia, temperatury krystalizacji, temperatury topnienia, temperatury rozkładu, stopnia krystaliczności oraz kinetyki krystalizacji badanych materiałów [18, 119].

Jako próbkę odniesienia wykorzystuje się zwykle znaną substancję, która jest nieaktywna termicznie w interesującym zakresie temperatur i czasu. Próbką odniesienia jest najczęściej puste naczynie pomiarowe (tzw. tygiel), identyczne z tym zawierającym próbkę badaną [119]. W różnicowej kalorymetrii skaningowej przedmiotem pomiaru są różnice energii doprowadzonych do substancji badanej i wzorcowej, mierzone w funkcji temperatury lub czasu. Zarówno substancja badana, jak i próbka odniesienia są ogrzewane i chłodzone w jednakowych warunkach, zgodnie z ustalonym programem [98]. Jeśli w badanej substancji w trakcie analizy nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki odniesienia zmienia się w jednakowy sposób, zgodnie z ustalonymi warunkami analizy. Gdy w badanym materiale zachodzić będzie przemiana egzotermiczna, to temperatura badanej substancji będzie większa od temperatury próbki odniesienia. Natomiast gdy temperatura próbki referencyjnej będzie wyższa od temperatury badanej próbki, to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Elementy grzewcze, w które wyposażony jest aparat DSC, dostarczają ciepło tak, aby utrzymać jednakową temperaturę w obu tyglach. W wyniku pomiaru otrzymuje się termogram, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej (w mW lub W/g) od temperatury (ewentualnie czasu). Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki odniesienia i badanego materiału rejestrowana jest w postaci piku jako efekt cieplny przebiegającego procesu, przy czym powierzchnia pola pod pikiem równa jest entalpii tej przemiany.

W analizie termicznej DSC możliwe są pomiary w zakresie od ok. -170°C do 750°C , a nawet 1600°C (osiągnięcie niskich temperatur wymaga odpowiedniego chłodzenia). Obecnie w kalorymetrach DSC najczęściej wykorzystywane są dwie metody pomiarowe, rozróżnione ze względu na sposób wyznaczania efektów cieplnych. Są to [119]:

- metoda kompensacji mocy (z ang. *power compensation*) polegająca na umieszczeniu w dwóch mikropiecach próbki odniesienia oraz próbki badanej, a w trakcie pomiaru do elementów grzewczych obu pieców dostarczana jest taka moc, która zmienia ich temperaturę zgodnie z założoną szybkością ogrzewania;
- metoda przepływu ciepła (z ang. *heat flux*) polegająca na umieszczeniu próbki odniesienia oraz próbki badanej w jednakowych naczyniach pomiarowych symetrycznie w jednym, wspólnym piecu, którego temperatura jest regulowana w sposób niezależny od zmian właściwości próbek, które zachodzą w czasie pomiaru; pomiar dotyczy różnicy temperatury pomiędzy próbkami; różnica ta, przez określenie strumienia przepływu ciepła wywołanego różnicą temperatur, jest następnie przeliczana na moc.

Wynikiem pomiarów jest krzywa DSC, która przedstawia zmiany różnicy strumieni cieplnych dochodzących do próbki badanej oraz próbki odniesienia w funkcji temperatury lub czasu (rys. 1.11).



Rys. 1.11. Przykładowa krzywa DSC z zaznaczonymi przejściami fazowymi [119]

Termograwimetria (TGA z ang. *thermogravimetric analysis*) jest metodą analizy termicznej polegającą na rejestrowaniu zmiany masy próbki podczas jej ogrzewania w funkcji czasu lub temperatury albo na pomiarze zmiany masy izotermicznie ogrzewanej próbki w funkcji czasu. Zmiana masy rejestrowana jest za pomocą termowagi w atmosfere-

rze gazów obojętnych (azot, argon) lub reaktywnych (tlen, powietrze). Badaną próbkę umieszcza się w tygielkach wykonanych np. z platyny lub ze złota. Zakres temperatury aparatów przeznaczonych do termogravimetrii dochodzi do 1000°C. Zmiany masy próbki rejestrowane są przez układ rejestrujący. Wynikiem pomiarów jest krzywa termogravimetryczna w układzie masa próbki – temperatura lub czas [119].

Podczas badania materiałów polimerowych w większości przypadków możemy spodziewać się ubytku masy podczas ogrzewania w wysokich temperaturach. Może on wynikać z utraty lub desorpcji wody, rozkładu termicznego próbki oraz sublimacji. W przypadkach, gdy rejestrowany jest wzrost masy, można go tłumaczyć głównie powstającymi produktami reakcji chemicznych badanego materiału z substancjami znajdującymi się w gazie, który stosowany jest podczas pomiarów.

Wyniki z badań termogravimetrycznych mogą być wykorzystywane do: wyznaczenia przebiegu kinetyki desorpcji wody lub plastyfikatorów w funkcji temperatury rozkładu polimeru, określenia termostabilności, badania kinetyki degradacji termicznej, oznaczenia produktów rozkładu badanego materiału. Analiza termogravimetryczna sprawdza się zwłaszcza podczas badań dotyczących materiałów polimerowych [18, 98, 119].

1.6. Wytrzymałość połączeń klejowych

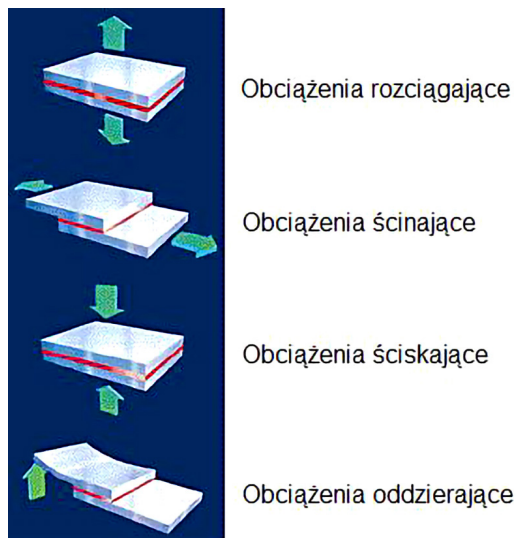
Na wytrzymałość połączeń klejowych ma wpływ wiele czynników konstrukcyjnych i technologicznych, wśród których wyróżnia się [1, 19, 96]:

- właściwości zastosowanego kleju oraz łączonych materiałów,
- rodzaj i grubość łączonych elementów,
- kształt i wymiary oraz sposób obciążania połączenia,
- czas i temperatura utwardzania,
- sposób przygotowania powierzchni przeznaczonych do klejenia,
- długość zakładki spoiny klejowej,
- temperaturę oraz środowisko eksploatacji połączenia klejowego.

Analizując zagadnienia wytrzymałości połączeń klejowych, należy uwzględnić, podobnie jak w przypadku innych materiałów, wytrzymałość statyczną (doraźną), dynamiczną i zmęczeniową. Rozważania dotyczące wytrzymałości statycznej są najbardziej istotne, ponieważ osiągnięcie ustalonej wytrzymałości statycznej połączenia klejowego jest pierwszym, koniecznym warunkiem, jakie musi ono spełniać. Należy

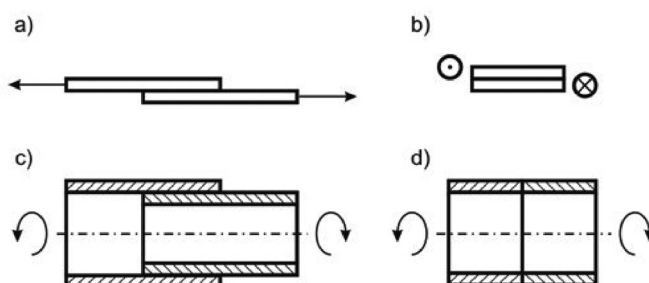
jednak zaznaczyć, że nie zawsze warunek ten jest wystarczający, aby wypełnić wszystkie wymagania stawiane połączeniom klejowym [19].

W zależności od kierunku działania sił zewnętrznych wywołujących naprężenia wyróżniamy obciążenia (rys. 1.12): ścinające, oddzierające, odrywające, ściskające itp.



Rys. 1.12. Rodzaje obciążeń połączeń zakładkowych [112]

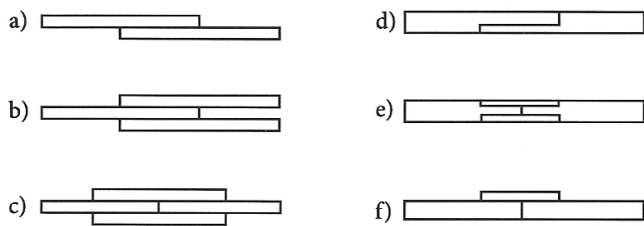
Połączenia klejowe przenoszą największe obciążenia, gdy w spoinach dominują naprężenia normalne ujemne lub styczne. Połączenia zaprojektowane tak, że obciążenia przenoszone są głównie przez naprężenia styczne (rys. 1.13), nazywane są połączeniami obciążonymi na ścinanie [35, 36].



Rys. 1.13. Podstawowe modele połączeń klejowych obciążonych na ścinanie: a) zakładkowe obciążone siłami, b) zakładkowe obciążone wydatkiem naprężeń stycznych, c) tulejowe obciążone momentem skręcającym, d) osiowo-symetryczne, czołowe obciążone momentem skręcającym [36]

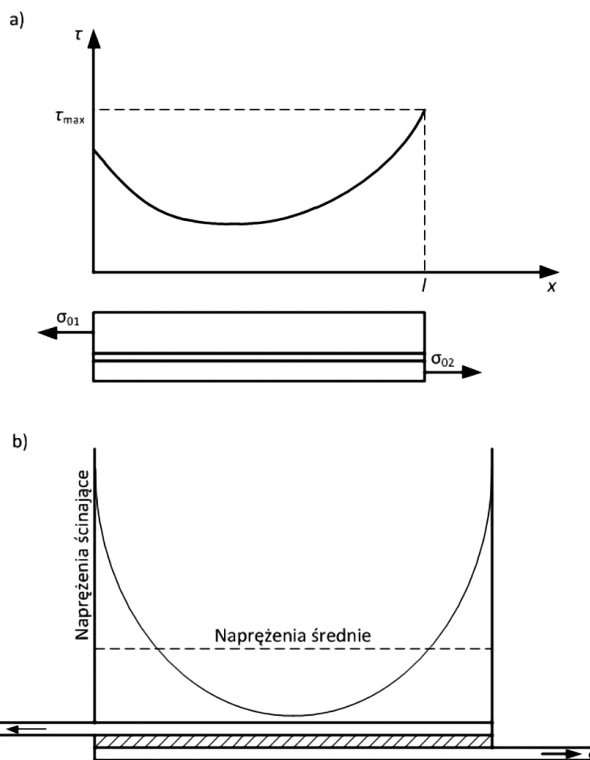
Z przedstawionych powyżej modeli połączeń obciążonych na ścinanie tylko trzy pierwsze znajdują zastosowanie w przemyśle, ostatni model stosowany jest w badaniach wytrzymałościowych [36].

Najbardziej rozpowszechnionymi połączeniami klejowymi są połączenia zakładkowe (rys. 1.14). Charakteryzują się one nierównomiernym rozkładem naprężeń stycznych. Maksymalne naprężenia występują w pobliżu brzegu spoiny (rys. 1.15a). Jeżeli połączenia klejowe wykonane są z dwóch elementów charakteryzujących się jednakową sztywnością na rozciąganie, to rozkład naprężeń jest symetryczny (rys. 1.15b). Odpowiada on krzywej parabolicznej. Końce paraboli reprezentującej rozkład naprężeń w sztywnym kleju mają tak duże wartości, że środkowa część kleju w bardzo niewielkim stopniu przyczynia się do ogólnej wytrzymałości połączenia [13].

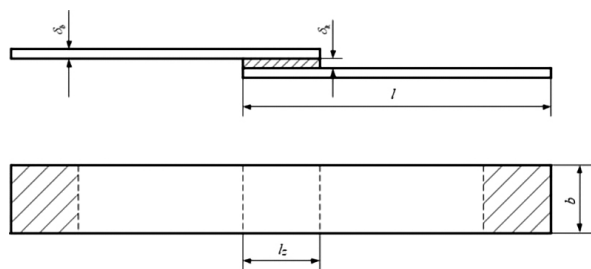


Rys. 1.14. Przykłady zakładkowych połączeń klejowych: a) jednozakładkowe, b) dwuzakładkowe, c) dwunakładkowe, d) jednozakładkowe wpuszczane, e) dwunakładkowe wpuszczane, f) jedenakładkowe [36]

Zniszczenie spoiny klejowej następuje, gdy naprężenia maksymalne w spoinie przekroczą wartość naprężeń niszczących. Znając ich wartość, można określić wytrzymałość połączenia klejowego. Jednak wytrzymałość połączenia nie zależy tylko od właściwości mechanicznych kleju (naprężeń niszczących, współczynnika sprężystości poprzecznej G_k), ale również od wymiarów połączenia klejowego obciążonego na ścinanie (rys. 1.15). Kształt i wymiary próbek jednozakładkowych stosowanych do badań wytrzymałości na ścinanie przedstawiono na rysunku 1.16 (gdzie: b – szerokości próbki, l – długość próbki, l_z – długości spoiny klejowej (zakładki), δ_b – grubości elementów klejonych δ_k – grubość kleju).



Rys. 1.15. Rozkład naprężeń stycznych klejowego połączenia zakładkowego obciążonego na ścinanie: a) dla dwóch elementów o różnej grubości (sztywności), b) dla elementów o takiej samej grubości (sztywności) (opracowanie na podstawie [13])



Rys. 1.16. Kształt i wymiary próbek stosowanych w badaniach na ścinanie

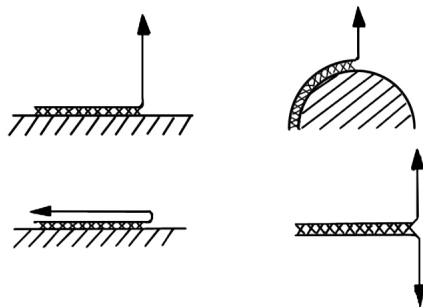
Dla jednozakładkowych połączeń klejowych obciążonych na ścinanie charakterystyczna jest tzw. graniczna długość zakładki – l_{gr} . Zwiększenie długości zakładki powyżej pewnej wartości granicznej nie skutkuje wzrostem wytrzymałości połączenia klejowego [22]. W przypadku jednakowych elementów w połączeniach klejowych może być ona wyznaczana z zależności [107]:

$$l_{gr} \geq 5 \sqrt{\frac{E\delta_b\delta_k}{2G_k}} \quad (1.10)$$

gdzie:

- E – współczynnik sprężystości wzdłużnej klejonych elementów,
- δ_b – grubość klejonych elementów,
- δ_k – grubość spoiny klejowej (kleju),
- G_k – współczynnik sprężystości poprzecznej kleju.

Kolejnym rodzajem połączeń klejowych są połączenia obciążone na oddzieranie. Połączeniem obciążonym na oddzieranie nazywamy połączenie klejowe, które jest stopniowo rozdzielane od krawędzi ku środkowi (rys. 1.17). Doświadczenie zarówno w technice, jak i w laboratorium dowodzi, że niespojona powierzchnia w spojonej płycie może stać się umiejscowionym źródłem zniszczenia, które stopniowo będzie się zwiększało, jeżeli płyta zostanie poddana dostatecznie dużym obciążeniom statycznym lub zmiennym. Ponieważ ten typ zniszczenia można spowodować działaniem obciążeń stosunkowo małych w porównaniu z obciążeniami ścinania, należy brać pod uwagę tę właściwość. Pomimo iż zniszczenia tego typu nie są spotykane w eksploatacji, to próby oddzierania są cennym narzędziem kontroli procesowej dla producenta [13].



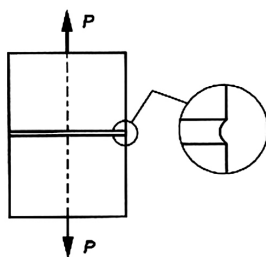
Rys. 1.17. Przykładowe obciążenie połączeń klejowych na oddzieranie [36]

Połączenia klejowe źle znoszą obciążenia oddzierające, czyli dodatnie naprężenia normalne (rozciągające) do powierzchni łączonych elementów, które charakteryzuje duża nierównomierność rozkładu oraz spiętrzenie na obciążonej krawędzi złącza. Spiętrzenie naprężeń wystę-

puje na stosunkowo małej powierzchni. Wynika z tego, że siła przenoszona przez to połączenie jest niewielka. Połączenia klejowe obciążone na oddzieranie mają małą wytrzymałość, dlatego w praktyce unika się tego typu połączeń. W celu ograniczenia dodatnich naprężeń normalnych w spoinach klejowych obciążonych na ścinanie zalecane jest konstruowanie połączeń zakładkowych symetrycznych, które nie są obciążone dodatkowo zewnętrznymi momentami powodującymi zginanie [33].

Analizując połączenia klejowe obciążone na oddzieranie, które składa się z dwóch płaskich elementów znacznie różniących się grubością, przyjmuje się, że element cieńszy ulega zginaniu, a odkształcenia elementu grubszego można pominąć ze względu na jego sztywność [36].

Kolejnym rozpatrywanym układem są połączenia klejowe obciążone na odrywanie (rys. 1.18). W spoinie takiego połączenia występuje złożony stan naprężenia, który wynika z dużej różnicy współczynników sprężystości podłużnej klejów i elementów klejonych. Przy danym obciążeniu odkształcenia poprzeczne elementów klejonych metalowych są bardzo małe w porównaniu z poprzecznymi odkształceniami spoiny klejowej, dlatego też mogą być pomijalne przy analizie rozkładu naprężeń w spoinie. Ze względu na występujące siły adhezji również powierzchnie spoin przylegające do łączonych elementów nie ulegają odkształceniom. Pozostałe warstwy spoiny odkształcają się poprzecznie, a jej ścianki przybierają kształt przedstawiony na rysunek 1.18. Zaprezentowane odkształcenie spoin powoduje powstanie w nich naprężeń tnących.



Rys. 1.18. Połączenie klejowe obciążone na odrywanie wraz z zaprezentowanym odkształceniem spoiny klejowej (opracowanie na podstawie [36])

Takie odkształcenia wynikają ze złożonego stanu naprężenia i świadczą o powstających w spoinie naprężeniach stycznych. Jeśli te naprężenia się pominię, to można przyjąć, że w spoinie połączenia klejowego równomiernie obciążonego na odrywanie występują stałe naprężenia normalne określone zależnością:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1.11)$$

gdzie:

P – siła,

A – pole powierzchni spoiny klejowej.

Większość konstrukcji eksploatowana jest w warunkach zmiennych obciążeń. Zmienne obciążenia powodują powstanie w materiale zmiennych naprężeń. Elementy konstrukcji poddane działaniu zmiennych obciążeń ulegają zniszczeniu pod wpływem znacznie mniejszych naprężeń niż w przypadku, gdy te same elementy byłyby obciążone statycznie. Ulegają one zniszczeniu przy naprężeniach niższych od doraźnej wytrzymałości na rozciąganie (R_m), a często poniżej granicy plastyczności materiału (R_e). Procesy, które powodują zniszczenie elementów w wyniku działania zmiennych obciążeń (naprężeń), nazywane są zmęczeniem materiału [32]. Dlatego też istotne jest prowadzenie badań wytrzymałości zmęczeniowej materiałów.

Badania te (tzw. próby zmęczeniowe) przeprowadzane są na próbkach poddanych zmiennemu rozciąganiu i ścisaniu lub obrotowemu zginaniu. W próbach tych stosuje się zwykle harmoniczny (sinusoidalny) cykl obciążania. Przy opisywaniu obciążenia określa się następujące parametry: naprężenia maksymalne, naprężenia minimalne, zakres zmiany naprężeń, średnie naprężenie cyklu, amplitudę naprężeń, współczynnik stałości obciążeń, współczynnik amplitudy cyklu oraz liczbę cykli [32].

Wyniki badań zmęczeniowych przedstawia się zazwyczaj za pomocą wykresów Wöhlera. Na wykresach tych na osi rzędnych przedstawia się amplitudę naprężeń, a na osi odciętych (w skali logarytmicznej) – liczbę cykli, która spowodowała zniszczenie materiału.

Wytrzymałość zmęczeniowa połączeń klejowych zależy od [34, 118]:

- grubości spoiny klejowej (wyższa wytrzymałość zmęczeniowa dla spoin grubszych);
- sposobu przygotowania do klejenia powierzchni łączonych elementów, rodzaju klejonych materiałów, wymiarów klejonych elementów, właściwości zastosowanego kleju;
- występowania wypływek kleju na krawędziach spoin (zwiększają wytrzymałość zmęczeniową).

Problematyka wytrzymałości zmęczeniowej połączeń klejowych jest skomplikowana. Wynika to z różnorodności stosowanych klejów konstrukcyjnych (różniących się składem chemicznym, strukturą, właściwościami fizycznymi i chemicznymi), a także różnych możliwości zniszczenia spoiny klejowej (zniszczenie adhezyjne, kohezyjne) oraz złożonego stanu naprężenia w spoinach [30].

Gdy elementy maszyn są eksploatowane w podwyższonej temperaturze występują zjawiska fizyczne, które należy uwzględnić podczas projektowania części. Do najważniejszych należą [32]:

- pełzanie,
- relaksacja naprężeń,
- zmęczenie cieplne.

Pełzaniem nazywamy zjawisko stałego, powolnego gromadzenia się odkształceń plastycznych w podwyższonej temperaturze pod wpływem obciążenia [32]. Zjawisko to zależne jest od czasu i może być przedstawiane za pomocą krzywych pełzania (wykresów odkształceń w funkcji czasu), które sporządzane są na podstawie badań doświadczalnych.

Typowe pełzanie składa się z trzech charakterystycznych etapów: (I) nieustalonego okresu pełzania charakteryzującego się małą prędkością pełzania, (II) okresu pełzania ustalonego odznaczającego się stałą prędkością narastania odkształceń, (III) okresu pełzania nieustalonego, w którym prędkość pełzania narasta i następuje zniszczenie próbki [32].

Kolejnym rozpatrywanym zjawiskiem jest relaksacja naprężeń. Polega ona na powolnym spadku naprężeń w elementach odkształconych w zakresie sprężystym w podwyższonej temperaturze. Próbkę metalową, która przetrzymywana jest w stanie odkształcenia sprężystego, w temperaturze pokojowej po zdjęciu więzów powraca do początkowych wymiarów, natomiast przetrzymywana w podwyższonej temperaturze zmienia swój wymiar. Relaksacja naprężeń obrazowana jest na krzywej relaksacji, która przedstawia zmianę wartości naprężeń w funkcji czasu dla określonej temperatury.

Zjawiskiem, które należy także uwzględnić przy projektowaniu części pracujących w podwyższonej temperaturze, jest zmęczenie cieplne. Jest to proces niszczenia materiału pod wpływem wielokrotnych zmian temperatury. Zmiana temperatury powoduje powstanie w materiale zmiennych naprężeń, które powstają na skutek nierównomiernego rozkładu temperatury na eksploatowanej części [32].

Odporność na zmęczenie cieplne zależy od wielu czynników, wśród których należy wyróżnić [32]:

- właściwości materiału (współczynnik rozszerzalności cieplnej, współczynniki sprężystości, granica plastyczności itp.),
- kształt i wymiary części,
- stan powierzchni części,
- wartość temperatury oraz zakres jej zmian, szybkość nagrzewania i chłodzenia.

Podczas procesu projektowania połączenia klejowego należy uwzględnić także stopień odpowiedzialności połączenia w konstrukcji. W połączeniach mniej odpowiedzialnych najistotniejszym kryterium może być wytrzymałość połączenia klejowego. Połączenia wykorzystywane w konstrukcjach bardziej odpowiedzialnych (np. w lotnictwie) muszą spełniać szereg wymagań. W efekcie, analizując tego typu połączenia, uwzględnia się zarówno obciążenia statyczne, jak i dynamiczne, obciążenia cieplne i ich zmienność, a także inne cechy definiujące warunki eksploatacji połączenia.

Z punktu widzenia warunków eksploatacji połączenia klejowego i jego wytrzymałości jednym z najistotniejszych czynników, które decydują o jego wytrzymałości jest temperatura eksploatacji. W przemyśle lotniczym podczas startu samolotu temperatura zewnętrzna nad pasem startowym może wynosić kilkadziesiąt stopni Celsjusza powyżej zera, a już kilka minut później po starcie i osiągnięciu zadanej wysokości przez samolot temperatura może spaść do kilkudziesięciu stopni Celsjusza poniżej zera. Skutkuje to powstaniem bardzo dużych amplitud temperatury podczas pracy połączeń klejowych i pracujące połączenie jest poddane szokom termicznym. Ze względu na znaczne różnice pomiędzy wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej łączonych elementów i samego kleju należy spodziewać się zmiennych obciążeń termicznych o znacznej wartości [48, 68]. Szoki termiczne, którym poddane jest pracujące połączenie klejowe, mają istotny wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych. Mogą one powodować starzenie się spoiny klejowej, zwiększać polidispersyjność, a także wpływać na zmianę właściwości mechanicznych [55].

Najczęstszymi przyczynami uszkodzenia wiązań w połączeniu klejowym jest adhezyjne i kohezyjne pęknięcie spoiny klejowej. Kohezyjne pęknięcia spoiny klejowej mogą występować zarówno w kleju, jak i w substracie. W przeciwieństwie do adhezyjnego pęknięcia spoiny

klejowej klej nie traci przyczepności do substratu podczas uszkodzenia, lecz nadal pokrywa obie strony łączonych części. Kohezyjne pęknięcia wskazują, że połączenie jest wysokiej jakości, w przeciwieństwie do pęknięcia spoiny klejowej, które wskazuje na zbyt dużą ilość kleju. Szczególnym przypadkiem kohezyjnego pęknięcia spoiny klejowej jest pęknięcie warstwy granicznej po stronie substratu, gdzie górna warstwa substratu odrywa się bez oddzielenia kleju od substratu (adhezyjne pęknięcie spoiny klejowej).

Pod względem wytrzymałości materiałów i mechanizmów związanych z pękaniem koncentracja naprężeń występuje w szczelinie, a w pobliżu wierzchołka szczeliny występują bardzo wysokie gradienty naprężeń. Do opisu parametrów pęknięcia stosuje się współczynnik intensywności naprężeń K_a . Jest on podstawowym parametrem w mechanice pęknięcia, miarą istotności defektu, jakim jest pęknięcie, a wyznaczenie tego współczynnika pozwala na oszacowanie obciążeń wywołujących w przekrojach niekontrolowany rozwój pęknięć. Za jego pomocą opisuje się pola naprężeń wokół wierzchołka szczeliny [4, 37]:

$$K_a = (\sigma, a, Y) \quad (1.12)$$

gdzie:

- a – określa sposoby obciążenia elementu,
- σ – zewnętrzne obciążenie próbki,
- a – długość szczeliny,
- Y – funkcja charakteryzująca geometrię elementu.

Kryterium pęknięcia opierające się na pojęciu współczynnika intensywności naprężeń jest wyłącznie prawdziwe dla materiałów kruchych, w przypadku których praktycznie nie obserwuje się odkształceń plastycznych.

Parametrem wykorzystywanym do opisu pęknięć w przypadku odkształceń plastycznych jest całka J . Pojęcie krzywoliniowej całki niezależnej od drogi całkowania zostało wprowadzone do mechaniki pęknięcia przez Rice'a, stąd nazywana jest całką Rice'a lub całką J . Jest to parametr, który charakteryzuje uogólnioną siłę działającą na pęknięcie i uwolnioną w procesie pęknięcia energię oraz intensywność pól mechanicznych przed wierzchołkiem szczeliny [85].

Modyfikacja klejów epoksydowych

2.1. Modyfikacja chemiczna i fizyczna

W produkcji wyrobów z tworzyw polimerowych, elastomerów, włókien, folii, powłok, klejów itp. niemodyfikowane polimery z reguły nie znajdują zastosowania, ponieważ nie spełniają wielu wymagań użytkowych i funkcjonalnych. Dlatego w celu nadania im nowych właściwości użytkowych poddaje się je modyfikacji. Najogólniej modyfikację polimerów można podzielić na chemiczną oraz fizyczną [114].

Pierwsza polega zwykle na przyłączeniu do wszystkich lub części merów innych związków chemicznych lub na eliminacji z tych merów określonych grup funkcyjnych. Żywice epoksydowe mogą być również modyfikowane przy zastosowaniu innych polimerów. Wprowadzone do układu żywica – utwardzacz związki chemiczne mają na celu np. uelastycznienie żywicy. Związkami, które często są poddawane modyfikacji chemicznej, są polimery naturalne, np. celuloza, kauczuk naturalny itp. [10]. Modyfikacja chemiczna poza zmianą chemicznej natury modyfikowanego związku powoduje również zmianę cech pierwotnych (wynikających z chemicznego charakteru cząsteczki, jej budowy i wielkości) oraz cech wtórnych (wynikających ze sposobu syntezy polimeru, przetwórstwa czy poprawy określonych właściwości) [114].

Modyfikacja fizyczna polimerów zachodzi na drodze przemian fizycznych, m.in. na drodze mieszania. Modyfikowane polimery różnią się od tych przed modyfikacją strukturą, właściwościami mechanicznymi, cieplnymi, optycznymi itp. Najbardziej rozpowszechnionymi metodami modyfikacji fizycznej jest dodawanie napełniaczy mineralnych (np. kwarcu), organicznych (np. celulozy), barwników i pigmentów czy zbrojenia polimerów osnowami papierowymi, tkaninowymi lub innymi wypełnieniami włóknistymi [114]. Innowacyjnym kierunkiem mody-

fikacji jest dodawanie nanonapełniaczy, które mają na celu zmianę określonych właściwości. Najlepsze właściwości otrzymujemy przy wprowadzeniu jak najmniejszych napełniaczy, najlepiej o rozmiarach cząstek mierzonych w skali nanometrycznej [110]. Powodem stosowania cząstek o małych rozmiarach ziaren jest wzrost powierzchni właściwej oraz malejąca skłonność do sedymentacji. Istnieje pewna krytyczna wielkość użytych do modyfikacji cząstek, poniżej której obserwuje się istotną zmianę właściwości. Wielkość ta, mierzona rozmiarem cząstek, wynosi od 5 nm, w przypadku właściwości katalitycznych, do 100 nm dla właściwości mechanicznych [70]. Wprowadzony napełniacz, nawet w niewielkiej ilości (poniżej 10% masowo), pozwala na poprawienie właściwości konstrukcyjnych (właściwości wytrzymałościowych) i funkcjonalnych (np. właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych, ślizgowych, przeciwogniowych, barierowych itp.). Istotny jest też kształt zastosowanego napełniacza. Napełniacze w postaci płytek charakteryzują się większą powierzchnią właściwą od napełniaczy kulistych i powodują wzrost lepkości [10].

Poprzez napełniacze o dużym stopniu rozdrobnienia należy rozumieć takie napełniacze, których rozmiar cząstek mierzony jest w mikrometrach. Nanonapełniacze natomiast charakteryzują się przynajmniej jednym rozmiarem w skali nanometrycznej (nie powinien przekraczać 100 nm).

2.2. Klasyfikacja napełniaczy

Jako napełniacze i nanonapełniacze zastosowane mogą być różne materiały, różniące się pod względem chemicznym (nieorganiczne, organiczne, hybrydy nieorganiczno-organiczne), struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe – nanopianki) oraz kształtu cząstek (3D – „proszkowe” oraz sferyczne posiadające 3 wymiary w skali nano, 2D – płytkowe odznaczające się dwoma wymiarami w skali nano, 1D – liniowe charakteryzujące się jednym wymiarem w skali nano) [60, 61, 90].

Aby dany napełniacz mógł być zastosowany do modyfikacji klejów epoksydowych, powinien spełniać następujące wymagania [124]:

- chemiczna obojętność w stosunku do polimeru i utwardzacza;
- średnica ziaren przynajmniej w granicach 5–10 μm lub ziarna o wymiarach w skali nanometrycznej;

- mała chłonność oraz mała zawartość wody;
- dobra zwilżalność przez upłynnioną żywicę;
- mały ciężar właściwy;
- niepalność i dobra odporność termiczna itp.

Napełniacze na podstawie składu chemicznego sklasyfikowane są na nieorganiczne i organiczne. Do napełniaczy nieorganicznych zalicza się [124]:

- krzemiany, talk, kaolin, miki;
- tlenki: glinu, tytanu, cynku, magnezu;
- proszki metali lub stopów: miedzi, glinu, stali, cyny, brązu;
- szkło: mikrobalony, kulki, włókno itp.
- Jako napełniacze organiczne klasyfikuje się [124]:
- proteiny: keratynę;
- mączkę drzewną, sizal, włókno celulozowe;
- włókna syntetyczne: poliamidowe, poliakrylonitrylowe;
- napełniacze węglowodorowe: sadzę, grafit, włókno węglowe itp.

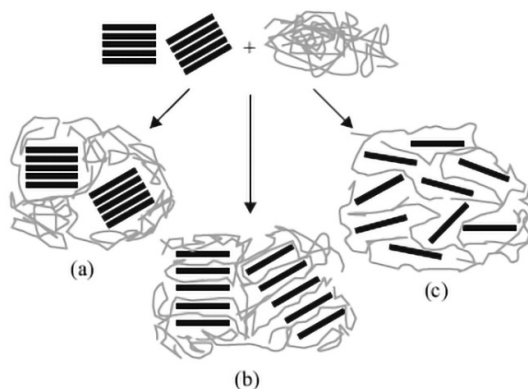
Nanonapełniacze 3D obejmują szeroki zakres materiałów w postaci: sadzy, krzemionki, krzemianów, kredy, wodzianu glinu, węglików, tlenków, borków, azotków metali, różnych soli, a także samych metali. Nanocząstki 3D tworzone są najczęściej przez metale (np. Au, Ag, Pt, Cu) i ich tlenki (np. SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 , pochodne Fe i Co, mieszane tlenki Sb/Sn oraz In/Sn), kredę oraz inne sole, a także niektóre odmiany alotropowe węgla. Nanonapełniacze proszkowe dodane do osnowy polimerowej wpływają na zmiany szeregu właściwości, np. elektrycznych, magnetycznych, zwiększają twardość, odporność na ścieranie otrzymanych powłok lakierowych, zwiększają odporność na palenie, zwiększają właściwości barierowe, a także mogą nadawać właściwości antybakteryjne [8, 23].

Do nanonapełniaczy 2D zalicza się krzemiany warstwowe. Należą do nich występujące w naturze materiały ilaste stanowiące główny składnik bentonitu. Najbardziej popularnym jest montmorylonit, a także saponit, hektorit, beidelit oraz mika [38].

Glinokrzemiany o budowie warstwowej mogą tworzyć trzy typy kompozytów polimerowych [23] (rys. 2.1):

- mikrokompozyt (2.1a), w którym makrocząsteczki nie penetrują przestrzeni międzywarstwowych napełniacza (separacja faz);
- nanokompozyt interkalowany (2.1b), zachowujący wielkowarstwową, uporządkowaną morfologię napełniacza, jego monowarstwy są rozsunięte i ułożone przemiennie z warstwami polimeru;

- nanokompozyt eksfoliowany (delaminowany) (2.1c) ze zniszczoną laminarną strukturą napelniacza i pojedynczymi monowarstwami, które są jednorodnie zdyspergowane w matrycy polimerowej.



Rys. 2.1. Trzy typy kompozytów polimerowych zawierających warstwowe glinokrzemiany: (a) mikrokompozyt z separacją faz, (b) interkalowany nanokompozyt, (c) eksfoliowany nanokompozyt; szare linie – łańcuchy polimeru, czarne linie – nanopłytki napelniacza [23]

Tradycyjny mikrokompozyt jest uzyskiwany, gdy polimer nie jest w stanie interkalować pomiędzy warstwy krzemianu przez rozproszenie w nim nanonapelniacza. Charakteryzuje się on wtedy właściwościami typowymi dla mikrokompozytów o strukturze rozdzielonych faz [60].

Struktura interkalowana charakteryzuje się wielowarstwową, uporządkowaną budową, a łańcuchy polimeru znajdują się pomiędzy pojedynczymi równoległymi warstwami krzemianu. Przestrzenie międzywarstwowe składają się z kilku molekularnych warstw polimeru [60, 70, 86].

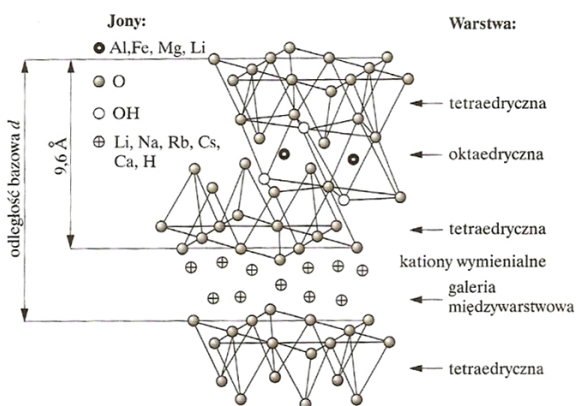
Dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi odznacza się struktura eksfoliowana. Spowodowane jest to faktem, iż odległość pomiędzy płytkami jest większa niż w przypadku kompozytu interkalowanego. Odległość pomiędzy poszczególnymi warstwami silikatu uzależniona jest od ładunku glinokrzemianu. Struktura eksfoliowana charakteryzuje się nieregularnie rozproszonymi w matrycy polimerowej warstwami krzemianu [60, 70, 86].

Nanostruktury krzemianów w polimerach badane są przy użyciu technik mikroskopowych (np. transmisyjnej mikroskopii elektronowej – TEM) oraz dyfrakcji promieni rentgenowskich. Dyfrakcja promieni rentgenowskich umożliwia na podstawie pozycji, kształtu oraz inten-

sywności refleksów rentgenowskich określić rodzaj struktury nanokompozytu (interkalowana lub eksfoliowana). W badaniach dyfrakcji promieni X wyznacza się pik rentgenowski, który określa odległość między warstwami krzemianowych struktur interkalowanych. Brak piku oznacza całkowitą eksfoliację nanonapełniacza [60, 61, 86].

Najbardziej popularnym nanonapełniaczem obok nanorurek węglowych jest montmorylonit [110], który reprezentuje nanonapełniacze 2D. Montmorylonit (oznaczany jako MMT), będący kopaliną pochodzenia wulkanicznego, charakteryzuje się grubością pojedynczej płytki wynoszącą 9,6 Å, podczas gdy pozostałe jej wymiary mieszczą się w granicach od 200 do 1000 nm [60]. Siły van der Waalsa łączą ze sobą poszczególne płytki, a odległość pomiędzy dwoma kolejnymi płytkami wynosi ok. 0,3 nm [26]. Montmorylonit jest naturalnym minerałem ilastym, będącym głównym składnikiem bentonitu. Ok. 60–90% bentonitu stanowi właśnie montmorylonit, podczas gdy pozostałe jego składniki to kwarc, mika, piryty, skałen i wapień. W Polsce montmorylonit występuje w okolicach Zębca, na świecie we Francji, Gruzji, Rosji, Niemczech, a także na Węgrzech.

Krzemiany warstwowe zbudowane są z dwóch warstw zewnętrznych – tetraedrycznych oraz wewnętrznej warstwy oktaedrycznej wspólnie tworzących pakiet (rys. 2.2). Pomiedzy tymi warstwami występuje międzywarstwa kationów sodu, wapnia lub wodoru, które równoważą ładunek elektryczny. Ze względu na występujące różnice w składzie chemicznym odstępki pomiedzy poszczególnymi warstwami mogą wynosić od 0,1 do 2,1 nm [70].



Rys. 2.2. Struktura montmorylonitu (MMT) [70]

Montmorylonit ma właściwości hydrofilowe i jest niekompatybilny z większością polimerów. Dlatego, aby mógł być zastosowany jako napełniacz, wymaga on wcześniejszej modyfikacji. Modyfikacja MMT polega na jego hydrofobizacji. Spośród szeregu metod modyfikacji glinokrzemianów najczęściej stosuje się metodę polegającą na wprowadzeniu w miejsce kationów sodu różnego rodzaju kationów organicznych, które pochodzą od alifatycznych aminokwasów i alkilowych soli amoniowych o możliwie długim łańcuchu alifatycznym. Działanie aminokwasów polega na tym, iż w kwaśnym środowisku następuje przeniesienie protonu z grupy -COOH aminokwasu do jego grupy -NH₂. Na skutek tego następuje wymiana kationowa pomiędzy grupą (-NH₃⁺) aminokwasu a kationem Na⁺ i K⁺ montmorylonitu. Na podobnej zasadzie działają kationy amoniowe. W wyniku tego procesu następuje zmiana właściwości powierzchniowych montmorylonitu z hydrofilowych na organofilowe. Wnikanie kationów organicznych w warstwy montmorylonitu powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych, co umożliwi z kolei wnikanie innych związków organicznych, np. monomerów lub polimerów. Powoduje to powiększenie się przestrzeni międzyplótkowej z 0,3 nm do ok. 2,6 nm, co w następstwie skutkuje zmniejszeniem energii napięcia powierzchniowego, poprawia zwilżalność, a tym samym występuje łatwiejsza dyspersja płytek montmorylonitu w polimerze [59, 86].

Dużą zaletą warstwowych krzemianów jest ich struktura, dzięki której wprowadzony nanonapełniacz może działać jako izolator cieplny i bariera dla przemieszczających się produktów pirolizy [27, 29], gdyż kompozyt podczas palenia się może tworzyć na swojej powierzchni szczelną warstwę koksu. Stopień zmniejszenia palności polimeru przez dodanie napełniacza zależy od budowy chemicznej stosowanego, zwykle palnego, modyfikatora powierzchni cząstek tego napełniacza, który był zastosowany do poprawy adhezji międzyfazowej i ułatwienia interkalacji [43].

Do napełniaczy 1D (nanowłókna, nanopręty) zalicza się struktury tworzone m.in. przez węgiel. Najbardziej rozpowszechnionymi napełniaczami typu 1D są nanorurki oraz nanowłókna węglowe. Charakteryzują się one dużym stosunkiem długości do średnicy.

Nanorurki węglowe stanowią odmianę alotropową węgla. Charakteryzują się dwuosiowo uporządkowaną strukturą, zbudowaną ze zrolowanych płaszczyzn grafenowych, które stanowią zespół sześciokątnych pierścieni węglowych. Zakończone są kopułami fullerenowymi [60].

W technologii nanokompozytów polimerowych wykorzystuje się nanorurki węglowe (ang. *carbon nanotubes* – CNT) jednościenne (ang. *single wall carbon nanotubes* – SWCNT) lub wielościenne (ang. *multi wall carbon nanotubes* – MWCNT). Najczęściej spotykana średnica jednościennych nanorurek węglowych wynosi od 0,8 do 1,6 nm. Jednak średnica nanorurek może wynosić nawet 0,3–0,4 nm [70].

Nanorurki węglowe charakteryzują się dobrym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, wysokim współczynnikiem sprężystości podłużnej (moduł Younga zbliżony do diamentu), dużą wytrzymałością mechaniczną (wyższą niż najlepszych stali), dużą stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperatur, zdolnością magazynowania obcych materiałów wewnątrz kanałów nanorurek oraz w przestrzeniach pomiędzy nanorurkami [40, 41, 70, 97].

Nanorurki węglowe stosowane są do zmiany określonych właściwości zarówno polimerów termoutwardzalnych (np. poliimidów, żywic fenolowych), jak i termoplastów [40, 41, 112, 113]. Znalazły one zastosowanie jako nośniki katalizatorów (w przemyśle chemicznym), elektrokatalizatorów (ogniwa paliwowe), fotokatalizatorów (powierzchnie samoczyszczące się), fotoogniwa (ogniwa słoneczne), materiały elektrodowe (w bateriach litowych), czujniki gazów, wypełniacze materiałów kompozytowych, nanoelektrody, nanokondensatory, w farbách i lakierach oraz jako cienkie warstwy grzejne [70].

2.3. Wpływ napełniaczy na właściwości tworzyw epoksydowych

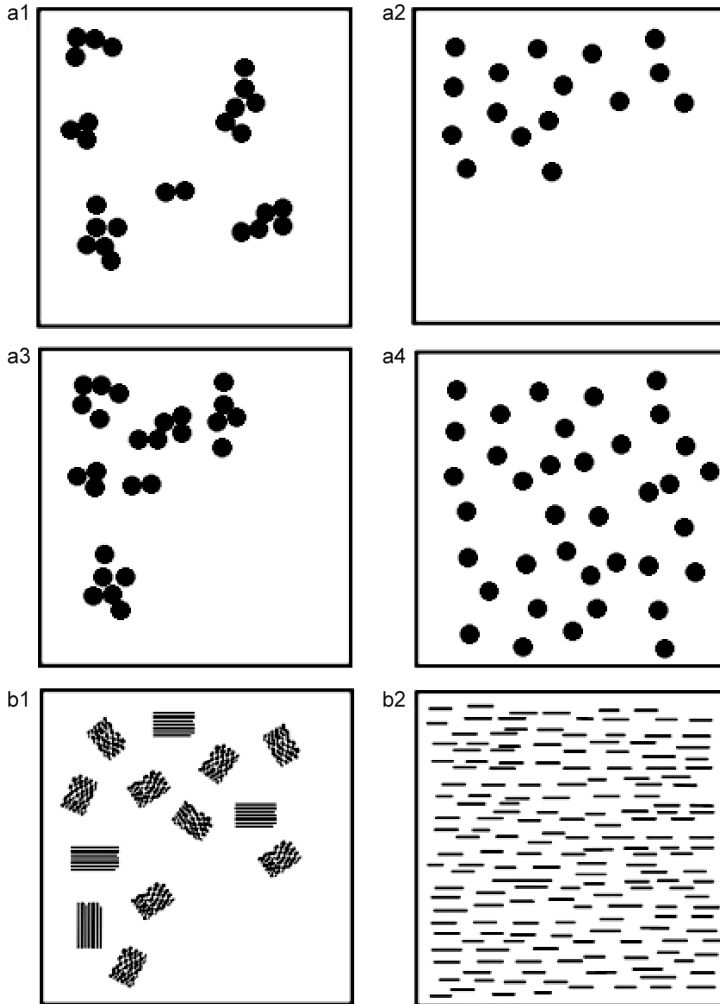
Wprowadzone do kleju epoksydowego napełniacze wpływają na zmiany właściwości mechanicznych utwardzonego tworzywa, m.in. wytrzymałość na zginanie, rozciąganie, moduł Younga, twardość, odporność na pęcznienie, udarność itp. Napełniacze nadają zmodyfikowanym klejom epoksydowym pewne cechy funkcjonalne, takie jak: przewodność elektryczna, odporność cieplna, odporność na szoki termiczne, odporność ogniowa, podwyższona stabilność termiczna, właściwości barierowe itp. [7, 16, 42, 60, 70, 72, 73, 74, 82, 95]. Ponadto wprowadzony do żywicy epoksydowej napełniacz może wpływać na rozszerzenie obszarów zastosowania zmodyfikowanej żywicy, poczynając od obszarów badawczych, a na obszarach przemysłowych skończywszy [14, 17, 78].

Modyfikowane nanonapełniaczami żywice epoksydowe mogą być stosowane jako kleje, do produkcji nanokompozytów, a także specjalnych powłok o ulepszonych właściwościach.

Poprawa wyżej wymienionych właściwości uzyskiwana jest już przy małym udziale napełniaczy, zwykle wynoszącym 2–5% masowo [60]. Istotne jest przede wszystkim odpowiednie dobranie napełniacza, tak aby uzyskać pożądane właściwości, rozmiar cząstek napełniacza oraz ich rozmieszczenie, a także obecność innych dodatków, np. rozcieńczalników. Nie istnieje uniwersalny napełniacz zapewniający optymalizację wszystkich właściwości, należy liczyć się z możliwością pogorszenia się niektórych właściwości utwardzonej żywicy, podczas gdy zaobserwujemy polepszenie innych [10].

Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych oraz doświadczeń stwierdzono, że właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych ulegają poprawie, gdy wzrasta współczynnik kształtu (ang. aspect ratio) oraz gdy maleje wymiar poprzeczny napełniacza. Zwiększa się wówczas jego powierzchnia właściwa i suma sił oddziaływań między polimerem a cząstkami rozproszonymi [60]. Dlatego też tak istotne jest stosowanie w modyfikacji klejów epoksydowych cząstek o możliwie małych rozmiarach, najlepiej w skali nanometrycznej.

Właściwości zmodyfikowanych klejów epoksydowych zależą w istotny sposób także od stopnia rozdrobnienia zastosowanych nanocząstek oraz ich równomiernego rozkładu w objętości systemu (odpowiedniej dyspersji). Te wymagania są trudne do realizacji ze względu na bardzo małe rozmiary nanocząstek, które mają tendencję do tworzenia aglomeratów wiązanych głównie siłami van der Waalsa (rys. 2.3), zwiększają one także na ogół lepkość kompozycji polimerowych.



Rys. 2.3. Przykłady rozdrobnienia oraz dyspersji nanonapełniaczy w objętości polimeru: a) nanocząstki 3D „proszkowe”: 1 – aglomeraty przy równomiernym rozkładzie, 2 – dobre rozdrobnienie, nierównomierny rozkład, 3 – aglomeraty przy nierównomiernym rozkładzie, 4 – dobre rozdrobnienie, równomierny rozkład, b) nanocząstki włókniste 2D: 1 – agregaty, złe rozłożenie przestrzenne, 2 – dobre rozproszenie, równomierny jednokierunkowy rozkład (opracowanie na podstawie [60])

Spośród powyżej przedstawionych przykładów rozdrobnienia oraz dyspersji nanonapełniaczy najbardziej pożądanym jest równomierny rozkład, zapewniający możliwość wnikania polimeru pomiędzy nanonapełniacze, co zapewnia uzyskanie jednolitych właściwości w całej strukturze kompozytu.

2.4. Palność tworzyw epoksydowych

Do cech, które mogą ograniczać stosowanie materiałów polimerowych, należą mała stabilność termiczna oraz zbyt duża palność. Cechy te zależą m.in. od budowy chemicznej oraz struktury polimeru. Dlatego poszukiwanie materiałów, które są odporne na działanie ognia, jest przedmiotem wielu prac badawczych, prowadzonych zarówno w ośrodkach naukowych, jak i zakładach badawczych w przemyśle [43].

Mechanizm procesu palenia jest dość dobrze poznany. Palenie określa się jako samorozprzestrzeniający się proces szybkiego utleniania połączony z wydzielaniem dużych ilości ciepła oraz utratą masy. Zależy on od wielu parametrów zmiennych w czasie. Niektóre polimery podczas palenia ulegają depolimeryzacji, a wydzielające się jako produkty palenia monomery przyspieszają ten proces [124].

Przez palność należy rozumieć zdolność materiału lub wyrobu do palenia się w określonych warunkach. Określana jest metodą polegającą na działaniu płomienia przez pewien czas, a następnie określeniu czasu, w którym próbka pali się po usunięciu płomienia [124]. Palność materiałów oceniana jest na podstawie następujących cech [43]:

- temperatury zapłonu (ang. *ignition temperature* – IT),
- minimalnej energii zapłonu iskrowego (ang. *critical heat flux for ignition* – CHF),
- czasu do zapalenia materiału w danej temperaturze (ang. *time to ignition* – TTI),
- czasu do końca spalania (ang. *time to flameout* – TOF),
- wskaźnika tlenowego (ang. *oxygen index* – OI),
- całkowitej ilości wydzielonego ciepła (ang. *total heat release* – THR),
- szybkości wydzielania ciepła (ang. *heat release rate* – HRR),
- szybkości rozprzestrzeniania się płomienia na powierzchni materiału,
- objętości wydzielonych dymów (ang. *volume of smoke production* – VSP),
- ubytku masy (ang. *mass loss*),
- szybkości ubytku masy (ang. *mass loss rate* – MLR),
- ilości wydzielonego CO i CO₂, aldehydów i innych gazów,
- całkowitej ilości wydzielonego CO (ang. *total CO released* – TCOR).

Wśród metod zmniejszania palności polimerów można wyróżnić halogenowanie lub kopolimeryzację z niepalnymi lub trudnopalnymi monomerami. Łatwiej jednak modyfikować polimery w aspekcie ich

uniepalniania przez stosowanie metod, które nie wymagają dużych zmian w technologii przetwórstwa polimerów, np. [43]:

- reaktywne przetwarzanie w stanie stopionym w celu mechanochemicznej modyfikacji,
- mieszanie polimerów palnych z niepalnymi oraz trudnopalnymi,
- mieszanie z niepalnymi napełniaczami lub nanonapełniaczami,
- wprowadzenie antypirenów,
- wprowadzenie cząstek metali i ich związków o rozmiarach mikrometrów lub nanometrów.

Zmniejszenie palności polimerów na skutek wprowadzenia do nich napełniacza zależy od jego rodzaju, jego ilości, a także rozmiarów jego cząstek. Małe cząstki charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (powierzchnia w przeliczeniu na gram napełniacza), przez co ich działanie jest skuteczniejsze niż napełniacza o dużych rozmiarach cząstek. Małe cząstki bardziej niż duże wpływają na budowę i grubość warstw międzyfazowych materiału i związane z tym miejscowe unieruchomienie łańcuchów polimeru, a także nie powodują koncentracji naprężeń na granicy faz [43].

Palność tworzyw sztucznych stanowi zagrożenie, które związane są z ich stosowaniem, a jednocześnie ogranicza zakres możliwych zastosowań ze względów bezpieczeństwa. Główne zagrożenia to:

- wydzielanie dużej ilości energii cieplnej,
- duża szybkość przenoszenia płomienia wzdłuż materiału,
- zdolność przenoszenia się płomienia na inne materiały (np. przez kapanie i odrywanie się palących cząstek),
- toksyczne gazy pożarowe, w tym tlenek węgla, chlorowodór, tlenki azotu, cyjanowodór,
- zadymienie, związane głównie z wydzielaniem sadzy w procesie palenia.

Kryterium palności jest bardzo istotne głównie ze względów bezpieczeństwa w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w lotnictwie. Elementy lotnicze muszą spełnić rygorystyczne wymagania przepisów lotniczych, które weryfikowane są przed nadzorem lotniczym. palności. Dlatego stosuje się materiały, które spełniają wymagania określonych przepisów, zwłaszcza w kontekście palności. W związku z tym każda, nawet niewielka, zmiana parametrów charakteryzujących palność materiałów jest efektem jak najbardziej pożądanym.

2.5. Metody wytwarzania modyfikowanych klejów epoksydowych

Opracowanie metod wytwarzania klejów epoksydowych zawierających napełniacze o dużym stopniu rozdrobnienia oraz nanonapełniacze jest bardzo ważne ze względu na możliwości zastosowania ich w wielu gałęziach przemysłu, np. przemyśle lotniczym. Metoda wytwarzania modyfikowanego kleju epoksydowego powinna być odpowiednio dobrana w zależności od zastosowanego kleju oraz napełniacza.

Wytwarzanie kleju epoksydowego zawierającego cząstki napełniacza może odbywać się przez mieszanie bezpośrednie. Polega ono na bezpośrednim wprowadzeniu napełniacza do ciekłego kleju i wymieszaniu składników w sposób mechaniczny lub ultradźwiękowo. Mieszanie mechaniczne może odbywać się np. za pomocą szybkoobrotowego mieszadła. Przy zastosowaniu tych metod można wprowadzić nawet 20% masowo nanonapełniacza [1, 70]. Lepkość kleju po wprowadzeniu nawet niewielkiej ilości napełniacza może gwałtownie wzrastać, przez co utrudnia odpowiednie zdyspergowanie nanonapełniacza w polimerze. W celu poprawy zwilżalności nanonapełniaczy poddaje się ich powierzchnię modyfikacji środkami powierzchniowo czynnymi.

Mieszalniki mechaniczne mogą występować jako laboratoryjne, półtechniczne, techniczne itp. Mieszalniki przeznaczone do celów badawczych to najczęściej mieszalniki laboratoryjne. Służą m.in. do mieszania polimeru z różnymi napełniaczami nieorganicznymi (np. krzemionka, talk, montmorylonit itp.) oraz organicznymi (np. mączka drzewna, krótkie włókna cięte itp.).

Mieszalniki mechaniczne przeznaczone są do mieszania, homogenizacji, granulowania (połączonego z ogrzewaniem lub chłodzeniem) cieczy, emulsji, zawiesin oraz ciał stałych (np. tworzyw sztucznych). Wykorzystywane są również do dyspergowania i granulowania układów ciekłych, tworzyw i dodatków.

W zależności od producenta oraz typu mieszalnika pojemność pojemnika do mieszania może mieścić się w granicach od 1 do ok. 70 litrów, a prędkość obrotowa narzędzia do mieszania może wynosić od kilkuset do kilkudziesięciu tysięcy obr/min. Moc tego typu urządzeń wynosi od kilku do kilkunastu kW. Średnica mieszadła zależy od wielkości pojemnika i może wynosić od kilku do kilkudziesięciu cm. Ze względu na taki duży zakres parametrów można odpowiednio dobrać

typ mieszalnika ze względu na jego przeznaczenie, np. do badań laboratoryjnych stosuje się zazwyczaj mieszalniki o mniejszej pojemności.

Część mieszalników posiada dodatkowo komorę próżniową do wytwarzania dyspersji pod zmniejszonym ciśnieniem. Dzięki temu wprowadzone podczas mieszania powietrze może być odprowadzone z danej kompozycji.

Innym sposobem dyspergowania napełniacza w kleju epoksydowym jest mieszanie ultradźwiękowe. Polega ono na zastosowaniu przemennego ciśnienia wywołanego falą akustyczną w obszarze powyżej progu tworzenia kawitacji (jam) w roztworze. W efekcie tworzą się liczne kawitacje, które oscylują z częstotliwością zastosowanego ciśnienia (zwykle jest to 20 kHz), podczas gdy gaz wewnątrz nich pozostaje niezmienny. Część jam, które nie są całkowicie wypełnione przez gaz zapada się na skutek działania naprężeń ściskających wywołanych falą dźwiękową, a powstająca energia przekształca się w pulsujące ciśnienie. Następuje intensyfikacja licznych procesów fizykochemicznych, które zachodzą w mieszanej substancji (transportu ciepła i masy), takich jak: dyfuzja, zwilżanie, rozpuszczanie, rozpraszanie lub tworzenie emulsji [70].

Homogenizatory ultradźwiękowe mogą również występować jako urządzenia laboratoryjne, półtechniczne oraz techniczne. Stosowane są do homogenizacji, deaglomeracji oraz do emulgowania cieczy. Wyposażone w sonotrody o średnicy od 3 do 40 mm pozwalają na homogenizowanie próbek o wielkości od 5 do 2000 ml. Urządzenia te charakteryzują się dużą mocą, która generuje intensywną kawitację, ale powoduje też niepożądany hałas. Dlatego wskazane jest korzystanie ze specjalnej komory dźwiękoszczelnej.

Ocena stanu wiedzy i wnioski

Przez kompozyty należy rozumieć materiały złożone z co najmniej dwóch odrębnych faz, z czego jedną stanowi wiążąca matryca, drugą – równomiernie rozproszony w niej napelniaacz ziarnisty, włóknisty lub warstwowy. Uogólniając, można stwierdzić, że kompozyty odznaczają się lepszymi właściwościami niż sama matryca, np. polimerowa. Konwencjonalne kompozyty zawierają cząstki fazy rozproszonej rzędu kilku – kilkuset mikrometrów. Szybki rozwój nanotechnologii w ostatnich latach ukierunkował prowadzone prace badawcze na nową generację kompozytów, takich, w których integracja struktury odbywa się w skali nanometrycznej. Kompozyty te zwane są nanokompozytami, wśród których należy wyróżnić nanokompozyty: metaliczne, ceramiczne, organiczne, czy też hybrydowe. Wśród nanokompozytów należy wyróżnić również nanokompozyty polimerowe, w których fazę ciągłą stanowi materiał polimerowy, a fazę rozproszoną najczęściej nieorganiczne cząstki charakteryzujące się różnymi kształtami i wymiarami [94].

Osnowę kompozytów polimerowych mogą stanowić:

- żywice termoutwardzalne: fenoplasty i aminoplasty;
- żywice chemoutwardzalne: poliestrowe, epoksydowe i silikonowe;
- tworzywa termoplastyczne: poliamidy, polipropylen, poliestry termoplastyczne i poliwęglan oraz w mniejszych ilościach polimery styrenowe.

Jednym z rozwiązań stosowanych w technologii otrzymywania nanokompozytów polimerowych jest stosowanie krzemianów [64], które charakteryzują się jednorodnym rozkładem wielkości cząstek, określoną powierzchnią właściwą oraz określoną zawartością grup funkcyjnych [43].

Materiały oraz nanokompozyty polimerowe są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu jako materiały konstrukcyjne. Wy-

nika to z wielu czynników, wśród których można wymienić możliwość otrzymywania określonych, pożądaných właściwości przez dodanie odpowiednich napełniaczy. Kompozyty polimerowe charakteryzują się niezwykle korzystnym stosunkiem wytrzymałości do gęstości. Jednym z największych odbiorców kompozytów polimerowych jest przemysł lotniczy, gdzie kompozyty stanowią dużą część konstrukcji lotniczych, np. elementy poszycia, dźwigary, łopaty, stateczniki, klapy itp. [6, 87]. Istotna jest tutaj również kwestia odpowiedniego wyboru osnowy polimerowej, np. żywicy chemoutwardzalnej [27, 87]. Warto spojrzeć jednak na żywice chemoutwardzalne z innej perspektywy, a mianowicie w kontekście technologii klejenia. Żywice, np. epoksydowe, są jednym z częściej stosowanych w przemyśle surowców do produkcji klejów. Kleje epoksydowe służą do łączenia metali, szkła, ceramiki, tworzyw sztucznych, drewna itp. Stosowane są do klejenia elementów codziennego użytku, ale również w technologii klejenia elementów, które narażone są na duże obciążenia, np. w lotnictwie. Skoro w połączeniu z małymi cząstkami żywice nadają nowe właściwości kompozytom, to warto zastanowić się, jaki efekt uzyskamy, dodając bardzo małe cząstki do żywicy – z przeznaczeniem do zastosowania jako materiału klejącego. Jeśli „ulepszone” nanocząstkami kompozyty odznaczają się „lepszymi” właściwościami, to czy również „lepsze” właściwości uzyskamy, modyfikując klej epoksydowy przez wprowadzenie cząstek o małych rozmiarach?

Istnieją liczne publikacje podejmujące problematykę nanokompozytów o osnowie na chemicznej podstawie żywicy epoksydowej, w których analizuje się właściwości kompozytów z nanocząstkami w porównaniu z kompozytami tradycyjnymi. Jednak brakuje informacji dotyczących modyfikowanych nanocząstkami żywic epoksydowych w kontekście technologii klejenia. Czy modyfikowane żywice epoksydowe, które potraktujemy jako klej z przeznaczeniem do klejenia metali, będą charakteryzowały się poprawą określonych właściwości? Można spodziewać się, że podobnie jak w przypadku nanokompozytów polimerowych, na właściwości modyfikowanego kleju epoksydowego wpływ będzie mieć rodzaj zastosowanego napełniacza, jego zawartość, sposób wprowadzenia do żywicy, odpowiednie zdyspergowanie itp.

W ogólnej ocenie zarówno literatura polska, jak i anglojęzyczna jest „nienasycona” informacjami dotyczącymi modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobienia w kontekście stosowania ich jako spoiwa w połączeniach klejowych. Duża liczba pu-

blikacji dotyczy stosowania nanorurek węglowych, fulerenów, a także montmorylonitu, jednak w aspekcie tworzenia kompozytów o nowych właściwościach, a nie połączeń klejowych eksploatowanych w podwyższonych temperaturach. Dostępne publikacje dotyczą określonych właściwości, jednak nie analizują modyfikowanych żywic w aspekcie połączeń klejowych. Analizując modyfikowane kleje, należy uwzględnić nie tylko ich właściwości mechaniczne, ale również adhezyjne czy też strukturę. Istotna jest też, często niebędąca przedmiotem publikacji, technologia wprowadzania napełniacza do żywicy epoksydowej. Może ona istotnie wpływać na tendencję do tworzenia aglomeratów przez nanocząsteczki, co prowadzi do zmiany określonych właściwości. Dlatego celem przeprowadzonych badań było analizowanie właściwości modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia żywic epoksydowych w aspekcie zastosowania ich jako nowoczesnego kleju odznaczającego się „lepszymi” właściwościami, w porównaniu z niemodyfikowanymi żywicami epoksydowymi.

Badania właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych

4.1. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach

Badania wybranych właściwości mechanicznych opierały się na dwóch rodzajach handlowych żywic epoksydowych Epidian 53 oraz Epidian 57 (scharakteryzowanych w podrozdziale 4.1.1), które modyfikowane były przy zastosowaniu napełniaczy w postaci krzemianów warstwowych oraz nanokrzemionki sferycznej (scharakteryzowanych w podrozdziale 4.1.2).

4.1.1. Żywice epoksydowe

Żywice epoksydowe, stanowiące podstawę badań doświadczalnych prezentowanych w niniejszej monografii, to związki epoksydowe, które zawierają więcej niż jedną grupę epoksydową (trójczłonowy pierścień oksacyklopropanowy, złożony z dwu atomów węgla i jednego atomu tlenu). Są to związki zdolne do polireakcji zwanych reakcjami utwardzania, w wyniku których przekształcają się w usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa epoksydowe [10].

W przeprowadzonych badaniach jako matrycę modyfikowanych tworzyw epoksydowych stosowano żywice epoksydowe: Epidian 53 oraz Epidian 57. Są to żywice produkowane przez Zakłady Chemiczne „Organika – Sarzyna”. Żywica Epidian 53 jest to mieszanina żywicy epoksydowej otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 oraz styrenu. Podstawowe jej przeznaczenie to: klejenie, nasycanie, zalewanie i hermetyzacja urządzeń elektrycznych, stanowi też syciwo do laminatów z włóknem szklanym. Epidian 57 jest mieszaniną żywicy epoksydowej otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i rozcieńczalnika (nasyconej żywicy poliestrowej). Stosowany jest do klejenia metali,

szkła, ceramiki oraz drewna [76]. Zestawienie podstawowych właściwości analizowanych żywic przedstawiono w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Podstawowe właściwości żywic epoksydowych Epidian 53 oraz Epidian 57 [76]

Właściwości fizykochemiczne	Rodzaj żywicy	
	Epidian 53	Epidian 57
Postać	lepka ciecz jasnożółta do żółtej	lepka ciecz żółta do jasnobrązowej
Zapach	charakterystyczny dla styrenu	charakterystyczny
Wartość pH	ok. 7	ok. 7
Temperatura wrzenia początkowa	141°C	>215°C nie ulega wrzeniu
Temperatura topnienia	nie dotyczy	nie dotyczy
Temperatura zapłonu	58°C	134°C
Temperatura samozapłonu	490°C	455°C
Palność	łatwopalna	palna
Gęstość w 200°C	1,11–1,15 g/cm ³	1,14–1,17 g/cm ³
Rozpuszczalność w wodzie i w innych rozpuszczalnikach	nierozpuszczalna w wodzie; rozpuszcza się w: ketonach, estrach, alkoholach i węglowodorach aromatycznych	rozpuszczalna w wodzie 40,94±2,23 mg/l; rozpuszcza się w: ketonach, estrach, alkoholach i węglowodorach aromatycznych
Lepkość w 20°C	900–1500 mPa·s	13000–19000 mPa·s

Wszystkie analizowane w badaniach kleje utwardzane były przy zastosowaniu tradycyjnego środka sieciującego: trietylenotetraminy (utwardzacz Z-1), produkowanego przez Zakłady Chemiczne „Organika – Sarzyna”. Stosuje się go przede wszystkim w kompozycjach z małowcząsteczkowymi żywicami epoksydowymi. Zestawienie podstawowych właściwości dla utwardzacza Z-1 przedstawiono w tabeli 4.2.

Tab. 4.2. Podstawowe właściwości utwardzacza Z-1 [76]

Właściwości fizykochemiczne	Utwardzacz Z-1
Postać	ciecz jasnożółta
Zapach	charakterystyczny dla trietylenotetraminy
Wartość pH	12
Temperatura wrzenia	277°C
Temperatura krzepnięcia	-35°C
Temperatura zapłonu	122°C

Tab. 4.2. Podstawowe właściwości utwardzacza Z-1 [76]

Właściwości fizykochemiczne	Utwardzacz Z-1
Temperatura samozapłonu	335°C
Palność	Palny
Gęstość w 200°C	0,981 g/cm ³
Rozpuszczalność w wodzie i w innych rozpuszczalnikach	rozpuszczalny w wodzie; rozpuszcza się w alkoholu etylowym, benzenie

Utwardzacz w przypadku wszystkich analizowanych kompozycji dodawany był do żywicy w stosunku masowym 1:10.

4.1.2. Napełniacze o dużym stopniu rozdrobnienia

Analizowane w monografii kleje modyfikowane były przy użyciu dwóch grup napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia, czyli napełniaczy o wielkości cząstek w skali mikro i nano. Pierwsza grupa to krzemian warstwowy o handlowej nazwie NanoBent ZR-1. Drugą grupę stanowiły 3 rodzaje nanokrzemionki sferycznej – SGS-6/S, SGS-6/S/HS oraz SGS-6/S/A 187.

NanoBent ZR-1 jest to produkt doświadczalny produkowany przez Zakłady Górniczo-Metalowe „Zębica” z Zębca k. Starachowic. Jest to bentonit Specjal poddany specjalnej modyfikacji. Bentonity zaliczane są do materiałów hydrofilowych, co wynika z ich struktury. Dlatego też dyspergowanie bentonitów w większości organicznych polimerów konstrukcyjnych jest utrudnione. W związku z tym tego typu napełniacze poddaje się modyfikacji, wykorzystując warstwową (płytkową) strukturę tych napełniaczy. Bentonity modyfikuje się głównie solami aminowymi, co ma na celu zwiększenie odległości pomiędzy poszczególnymi płytkami (eksfoliacja). Modyfikacja także ma na celu hydrofobizację napełniacza. Pozwala to na łatwiejsze wprowadzenie pomiędzy warstwy zmodyfikowanego bentonitu cząsteczek polimerów lub monomerów i uzyskanie kompozytu lub nanokompozytu [70]. NanoBent ZR-1 jest to produkt modyfikacji bentonitu Specjal solą amoniową: chlorkiem benzylododecyldimetyloamoniowym w laboratorium Politechniki Rzeszowskiej. Ze względu na rodzaj użytego modyfikatora nadaje się jako napełniacz polimerów polarnych: żywic epoksydowych, nienasyconych poliestrowych, poliuretanowych i poliamidów. Podstawowe właściwości bentonitu NanoBent ZR-1 przedstawiono w tabeli 4.3.

Tab. 4.3. Zestawienie podstawowych właściwości bentonitu NanoBent ZR-1 [64]

Właściwości fizykochemiczne	NanoBent ZR-1
Postać	proszek
Barwa	kremowa
Gęstość	1,60–1,90 g/cm ³
Wilgotność	< 2% mas.
Odległość pomiędzy płytkami	1,9 nm
Ubytek masy w 500°C	30–35% mas.
Temperatura rozkładu	220°C
Rozmiary ziaren	50% przesiewu < 6 μm, 90% przesiewu <10 μm

Jednym z efektów przeprowadzonej modyfikacji było rozsuniecie płytek napełniacza. Dla niemodyfikowanego bentonitu Specjal odległość pomiędzy płytkami wynosi 1,2 nm, natomiast po modyfikacji NanoBent ZR-1 charakteryzuje się odległością płytek wynoszącą 1,9 nm. Takie rozsuniecie płytek powinno zapewniać łatwiejsze wnikanie cząstek polimeru pomiędzy płytki wprowadzonego do żywicy napełniacza.

Analizowane w monografii nanokrzemionki sferyczne SGS-6/S, w postaci krzemowego proszku, charakteryzowały się wielkością cząstek wynoszącą do 30 nm. Do modyfikacji żywicy epoksydowej Epidian 53 zastosowano 3 rodzaje nanokrzemionki: krzemionka niemodyfikowana SGS-6/S, krzemionka SGS-6/S/A 187 (z grupami glicydoksy) oraz krzemionka SGS-6/S/HS (hydrofobizowana).

Nanokrzemionkę niemodyfikowaną SGS-6/S otrzymywano przez mieszanie w szklanym reaktorze, przy zastosowaniu mieszadła mechanicznego o kontrolowanej szybkości obrotów, etanolu bezwodnego, wody destylowanej i wody amoniakalnej (pH w zakresie 9,0–10,5). Następnie podczas mieszania dodawany był tetraetoksylan TES-28. Zawartość kolby mieszana była przez 3h. Otrzymany żol nanokrzemionkowy suszony jest w temperaturze 50°C do uzyskania materiału w postaci proszku, który następnie wygrzewany był przez 2h w temperaturze 90°C [98].

Nanokrzemionkę SGS-6/S/A 187 (modyfikacja gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilane – A 187) otrzymano następującą metodą: 120 g nanokrzemionki niemodyfikowanej SGS-6/S wsypano do kolby i dodano 5 g A 187 rozpuszczonego w 200 g etanolu skażonego. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym o określonej prędkości obrotowej przez 30 min. Następnie otrzymaną kompozycję suszono w temperatu-

rze 100°C do otrzymania materiału w postaci proszku, który następnie wygrzewany był przez 2h w temperaturze 90°C [100].

Trzeci rodzaj nanokrzemionki SGS-6/S/HS (nanokrzemionka hydrofobizowana) otrzymano przez dodanie do 120 g krzemionki niemodyfikowanej SGS-6/S 24 g sześciometylodisilazanu rozpuszczonego w 240 g wody. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym o określonej prędkości obrotowej przez 30 min. Następnie otrzymaną kompozycję suszono w temperaturze 100°C do otrzymania materiału w postaci proszku, który następnie wygrzewany był przez 30 min w temperaturze 150°C [100].

Przedstawione powyżej napełniacze stosowane były do modyfikacji żywic epoksydowych Epidian 53 oraz Epidian 57. Wyniki badań poszczególnych właściwości modyfikowanych żywic epoksydowych zostały zaprezentowane w kolejnym podrozdziale.

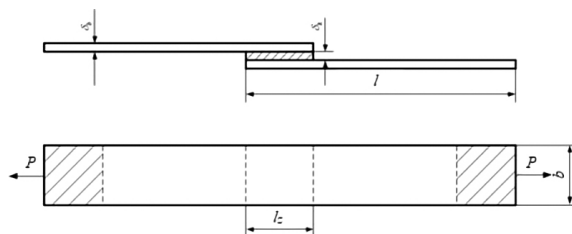
4.2. Badania podstawowych właściwości mechanicznych

Aby określić wpływ napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na wybrane właściwości klejów epoksydowych, należy przeanalizować ich właściwości i porównać z właściwościami określonymi dla klejów niemodyfikowanych.

W związku z tym zbadano wpływ napełniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia na właściwości mechaniczne, adhezyjne, cieplne, a także palność i strukturę.

4.2.1. Badania wytrzymałości połączeń klejowych

Przedmiotem badań były połączenia klejowe jednozakładkowe, obciążone na ścinanie, blach stalowych S235JR (PN-EN 10025:2007 stal niestopowa konstrukcyjna ogólnego przeznaczenia), wykonane przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia. Próbkę do badań zostały przygotowane zgodnie z normą PN-EN 2243-1:2006E – Ścinanie pojedynczej zakładki. Rozmiary próbek do badań przedstawiono na rysunek 4.1 i wynosiły odpowiednio: długość elementów klejonych $l = 100 \pm 0,4$ mm, szerokość elementów klejonych $b = 25 \pm 0,3$ mm, długość spoiny klejowej $l_z = 12,5 \pm 0,2$ mm, grubość elementów klejonych $\delta_b = 2 \pm 0,01$ mm, grubość spoiny kleju: $\delta_k = 0,1 \pm 0,02$ mm.



Rys. 4.1. Schemat połączenia klejowego jednozakładkowego: b – szerokość elementów klejonych, δ_b – grubość elementów klejonych, δ_k – grubość spoiny klejowej, l – długość elementów klejonych, l_z – długość spoiny klejowej, P – siła przedstawiająca sposób oraz kierunek obciążenia połączenia

Pierwszy etap technologii klejenia, jakim jest przygotowanie powierzchni łączonych materiałów, istotnie wpływa na wytrzymałość połączeń klejowych. W trakcie wykonywania połączeń klejowych należy dążyć do uzyskania jak najlepszej adhezji. Przygotowanie powierzchni do procesu klejenia obejmowało dwa rodzaje szlifowania:

- szlifowanie powierzchni blach na odcinku 30 mm na szlifierce do płaszczyzn firmy Jotes, typ SPC 20, ściernicą NSAa 200x51x20 EA60K7C; parametry obróbki: $n = 3000$ obr/min, $v_f = 10$ m/min, $a_p = 0,1$ mm;
- szlifowanie powierzchni za pomocą szlifierki oscylacyjnej Dewalt D26420, przy użyciu papieru ściernego o ziarnistości 320;
- trzykrotne odtłuszczenie produktem Loctite 7063.

W tabeli 4.4 przedstawiono parametry chropowatości powierzchni blach stalowych S235JR po obróbce mechanicznej. Zastosowany dwuetapowy proces szlifowania miał na celu usunięcie kierunkowości struktury, aby zapewnić optymalne warunki dla połączeń adhezyjnych. Do pomiaru chropowatości zastosowano profilografometr Taylor Hobson Surtronic3+. Zamieszczone w tabeli 4.4 wyniki pomiarów parametrów chropowatości powierzchni stanowią średnie wartości z 10–12 powtórzeń pomiarów dla każdego przedstawionego parametru.

Tab. 4.4. Parametry chropowatości powierzchni blachy stalowej S235JR

Lp.	Rodzaj obróbki	Średnie wartości parametrów chropowatości powierzchni, μm					
		R_a	R_q	R_z	R_t	R_y	RS_m
1	Szlifowanie	0,43	0,57	2,7	3,8	3,7	76
2	Szlifowanie oscylacyjne	0,38	0,51	2,9	4,6	3,7	40,5

Zaprezentowane wyniki pomiarów chropowatości powierzchni pozwalają stwierdzić, że szlifowanie oscylacyjne powoduje nieznaczne zmniejszenie chropowatości powierzchni blach w porównaniu z blachami po pierwszym etapie szlifowania, sprawia jednak, że struktura jest bezkierunkowa. Odpowiednie przygotowanie powierzchni do procesu klejenia, rozwinięcie jej przez obróbkę mechaniczną, a także zlikwidowanie kierunkowości struktury jest istotne z punktu widzenia adhezji mechanicznej. Struktura powierzchni może decydować o wnikanii kleju w nierówności powierzchni oraz zwiększeniu udziału adhezji mechanicznej i przez to wpływać na wytrzymałość połączeń adhezyjnych.

Badane kleje epoksydowe modyfikowane były 2 rodzajami napełniaczy:

- napełniaczem warstwowym – bentonit NanoBent ZR-1,
- nanokrzemionką sferyczną (3 rodzaje) – niemodyfikowaną SGS-6/S, hydrofobizowaną SGS-6/S/HS, modyfikowaną SGS-6/S/A 187.

Zawartość napełniaczy dla wszystkich kompozycji wynosiła 2% masowo w stosunku do masy żywicy. Dane zawarte w literaturze mówią o tym, że zawartość napełniaczy nie powinna przekraczać 5% [39, 40]. Ze względu na wzrost lepkości analizowanych żywic po dodaniu napełniaczy zawartość napełniacza nie mogła być zbyt wysoka – dlatego w celu badawczym przyjęto zawartość napełniacza o wartości 2%.

W przypadku stosowania modyfikowanych klejów epoksydowych istotne jest odpowiednie zdyspergowanie napełniacza w żywicy epoksydowej. Dlatego modyfikowane kleje epoksydowe zastosowane do badań wytrzymałości połączeń klejowych zostały przygotowane przez mechaniczne lub ultradźwiękowe wymieszanie napełniacza z żywicą epoksydową.

Mieszanie mechaniczne zostało przeprowadzone w laboratorium Politechniki Lubelskiej przy zastosowaniu specjalnego mieszadła. Prędkość mieszania wynosiła 2500 obr/min, czas mieszania wyniósł 120 s. Następnie modyfikowane kleje epoksydowe były dwukrotnie odpowietrzane przez 180 s ze względu na dużą liczbę pęcherzy powietrza wprowadzonych do kleju w procesie mieszania. Odpowietrzanie polegało na umieszczeniu naczynia z wymieszaną kompozycją w szczelnej komorze, a następnie odpowietrzeniu przy zastosowaniu odpowiedniej pompy podciśnieniowej.

Mieszanie ultradźwiękowe przeprowadzono w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie przy zastosowaniu homogenizatora

ultradźwiękowego UP400S. Częstotliwość pracy homogenizatora wyniosła 24 kHz, a czas pracy dla każdej kompozycji – 50 min. Podczas mieszania ultradźwiękowego końcówka sonotrody zanurzona była na odpowiednią głębokość w mieszanej cieczy. W trakcie mieszania ultradźwiękami homogenizowany klej ulegał podgrzaniu, dlatego w celu chłodzenia podczas procesu modyfikowana żywica umieszczona była w pojemniku z wodą i lodem.

W celu uzyskania wysokiej wytrzymałości połączeń klejowych proces klejenia został przeprowadzony przy następujących warunkach utwardzania. Przez 24 h połączenia utwardzane były w temperaturze $24\pm 5^{\circ}\text{C}$, następnie dotwardzane przez 1 h w temperaturze 80°C . Wszystkie połączenia sezonowane były przez 168 godzin w temperaturze otoczenia $24\pm 5^{\circ}\text{C}$. Wilgotność względna powietrza wynosiła $(20\div 35)\%$.

Badania wytrzymałości przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150 z komorą temperaturową. Prędkość rozciągania wynosiła 5 mm/min. Połączenia były zrywane w zakresie czterech temperatur: 20°C , 60°C , 80°C oraz 100°C . Dla każdego rodzaju połączeń klejowych przygotowano 10 próbek (zgodnie z normą PN-EN 2243-1:2006E oraz po obliczeniu minimalnej liczby pomiarów).

Jednozakładkowe połączenia klejowe do badań wytrzymałości zostały przygotowane z użyciem modyfikowanych klejów epoksydowych, których zestawienie przedstawiono w tabelach 4.5 oraz 4.6. Do utwardzania żywic epoksydowych stosowany był utwardzacz Z-1 dodawany w stosunku 1:10 w odniesieniu do masy żywicy. W celu uproszczenia oznaczeń w monografii w każdym przypadku, gdy rozważany jest termin „klej Epidian 53” lub „klej Epidian 57”, należy rozumieć, że termin odnosi się do żywicy Epidian 53 z utwardzaczem Z-1 lub odpowiednio do żywicy Epidian 57 z utwardzaczem Z-1. Natomiast jeśli jest używany termin „żywica Epidian 53” lub „żywica Epidian 57”, odnosi się do samej żywicy bez utwardzacza.

Tab. 4.5. Rodzaje klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 stosowane w badaniach wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji	Rodzaj mieszania
A	Epidian 53	–
B	Epidian 57	–
CI	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1	mechaniczne
CII	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1	ultradźwiękowe

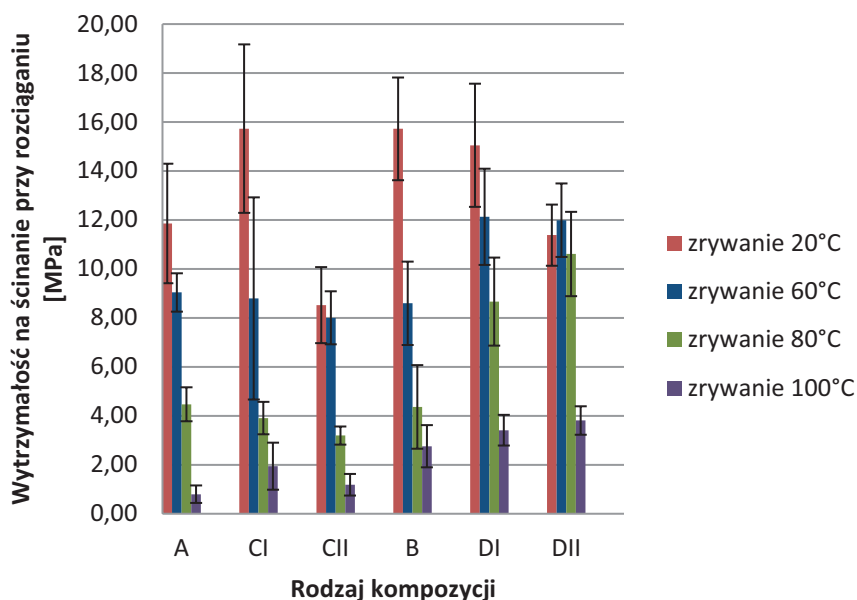
Tab. 4.5. Rodzaje klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 stosowane w badaniach wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji	Rodzaj mieszania
DI	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1	mechaniczne
DII	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1	ultradźwiękowe

Tab. 4.6. Rodzaje klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki stosowane w badaniach wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji	Rodzaj mieszania
A	Epidian 53	–
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S	ultradźwiękowe
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS	ultradźwiękowe
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187	ultradźwiękowe

Otrzymane wyniki wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych z użyciem klejów epoksydowych oraz modyfikowanych różnymi napełniaczami zostały zaprezentowane na rysunku 4.2 oraz rysunku 4.3.



Rys. 4.2. Wytrzymałość na ścinanie jednozakładkowych połączeń klejowych blach stalowych S235JR, dla klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 (znaczenie symboli zgodnie z tab. 4.5)

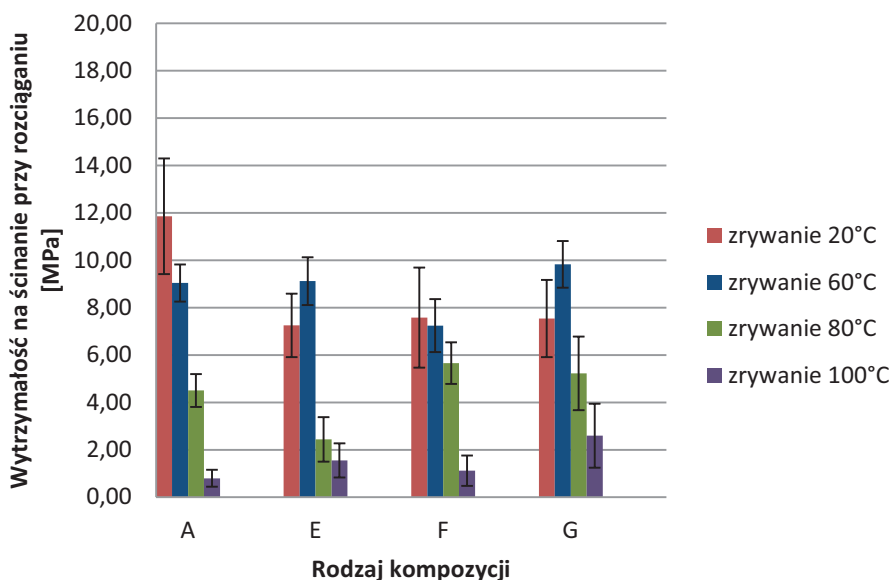
Analizując wyniki wytrzymałości na ścinanie jednozakładkowych połączeń klejowych otrzymane dla klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 (rys. 4.2), można zauważyć, że najwyższe wartości wytrzymałości, powyżej 14 MPa, otrzymano dla połączeń badanych w temperaturze 20°C, tj. dla kleju Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1 mieszanego mechanicznie, dla kleju niemodyfikowanego Epidian 57 oraz dla kleju Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1 również mieszanego mechanicznie. Najniższą wytrzymałością – czego należało oczekiwać – charakteryzowały się połączenia badane w 100°C dla wszystkich modyfikowanych i niemodyfikowanych klejów.

Jednym z rozważanych w badaniach problemów była ocena, czy wprowadzony do żywicy epoksydowej napełniacz wpływa na podwyższenie wytrzymałości połączeń eksploatowanych w podwyższonych temperaturach. Na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 4.2 ustalono, że napełniacz NanoBent ZR-1 wprowadzony w zawartości 2% masowo do żywicy epoksydowej Epidian 53 nie wpływa na podwyższenie wytrzymałości połączeń badanych w temperaturach 60°C oraz 80°C w porównaniu z klejem niemodyfikowanym.

Inaczej sytuacja prezentuje się w przypadku modyfikacji kleju epoksydowego Epidian 57. Porównując klej niemodyfikowany z klejem Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1 mieszanym mechanicznie, zauważamy wynoszący ok. 40% wzrost wytrzymałości dla połączeń badanych w temperaturze 60°C. Dla połączeń badanych w temperaturze 80°C wytrzymałość dla kleju modyfikowanego wzrasta prawie dwukrotnie.

Podobne zmiany zachodzą w przypadku porównania kleju niemodyfikowanego Epidian 57 z klejem modyfikowanym Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1 mieszanym ultradźwiękowo. Dla połączeń badanych w temperaturze 60°C zauważamy również wynoszący 40% wzrost wytrzymałości. Porównując wytrzymałość połączeń badanych w 80°C, wzrost ten trzeba uznać za największy, gdyż wynosi ok. 140%.

Należy podkreślić również pozytywny efekt uzyskiwany dla kleju modyfikowanego Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1 mieszanego mechanicznie, polegający na bardzo zrównoważonym, regularnym spadku wytrzymałości rzędu 20÷30% w podwyższonej temperaturze. Ten sam klej wykonany na podstawie żywicy Epidian 53 charakteryzuje się bardziej znaczącymi spadkami wytrzymałości pomiędzy poszczególnymi temperaturami wynoszącymi 40÷60%.



Rys. 4.3. Wytrzymałość na ścinanie jednozakładkowych połączeń klejowych blach stalowych S235JR dla klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki (znaczenie symboli zgodnie z tab. 4.6)

Analizując wyniki badań wytrzymałości na ścinanie jednozakładkowych połączeń klejowych otrzymane dla klejów epoksydowych Epidian 53 modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki (rys. 4.3), można zauważyć, że najwyższą wartość wytrzymałości otrzymujemy dla połączeń badanych w temperaturze 20°C dla kleju niemodyfikowanego (maksymalna wartość wynosząca 11,86 MPa). Najniższą wytrzymałością, podobnie jak w przypadku modyfikacji napełniaczem warstwowym NanoBent ZR-1, charakteryzowały się połączenia badane w 100°C.

Rozważając wpływ wprowadzonego do żywicy epoksydowej napełniacza na wzrost wytrzymałości połączeń badanych w podwyższonych temperaturach, dla analizowanych klejów, da się zauważyć istotny wpływ napełniacza SGS-6/S oraz SGS-6/S/A 187 o zawartości 2% masowo. W przypadku tych napełniaczy zaobserwowano wzrost wytrzymałości o 25–30% połączeń badanych w 60°C, w porównaniu z temperaturą 20°C. Jednak porównując wpływ tych napełniaczy, można zauważyć, że wytrzymałość w 60°C jest porównywalna z klejem niemodyfikowanym.

Ciekawe wydaje się zjawisko obniżenia wytrzymałości połączeń badanych w temperaturze 20°C dla wszystkich klejów modyfikowanych

w porównaniu z klejem niemodyfikowanym Epidian 53, podczas gdy nie obserwuje się spadku wytrzymałości w temperaturze 60°C.

W związku z nieznacznymi różnicami wytrzymałości połączeń klejowych w niektórych przypadkach wyniki zostały poddane analizie statystycznej.

Otrzymane wyniki badań wytrzymałości połączeń klejowych opracowano statystycznie, stosując algorytmy przedstawione m.in. w pracy [63]. W analizie statystycznej zastosowano testy istotności służące do porównywania wartości średnich badanej cechy w dwóch populacjach generalnych. Testy te uwzględniają błąd pierwszego rodzaju, który zakłada odrzucenie testowanej hipotezy w przypadku, gdy jest ona prawdziwa. Błąd ten, określany poziomem istotności, został przyjęty na poziomie $\alpha = 0,05$. Do weryfikacji statystycznej zastosowano następujące testy: test *t*-Studenta, *F*-Snedecora-Fishera, *C*-Cochrana-Coxa oraz odpowiednie modele statystyczne. W przypadkach, gdy obie wariancje z prób były równe, stosowano test *t*-Studenta. Porównanie wartości średnich odniesionych do serii zbiorów wyników, dla których wartości wariancji różnią się w sposób statystycznie istotny, zostało przeprowadzone na podstawie testu *C*-Cochrana-Coxa. Przyjęto, że weryfikowane statystycznie próby mają rozkład normalny.

Model I

Badana cecha *X* ma w dwóch jednakowych populacjach generalnych rozkłady normalne $N(\mu_1, \sigma_1)$ i $N(\mu_2, \sigma_2)$ o nieznanach parametrach. Weryfikujemy hipotezę o równości wariancji:

$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ przeciwko hipotezie alternatywnej,

$H_1: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$ na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Do weryfikacji zastosowano statystykę *F*-Snedecora-Fishera:

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1-1} S_1^2}{\frac{n_2}{n_2-1} S_2^2} \quad (5.1)$$

gdzie:

S^2 – wariancja,

n – liczebność próby.

Powyższa statystyka, przy założeniu prawdziwości hipotezy H_0 , ma rozkład *F*-Snedecora-Fishera o (n_1-1, n_2-1) stopniach swobody.

Weryfikacja przeprowadzona jest na podstawie wyników dwóch niezależnych prób prostych o licznosciach odpowiednio wynoszących n_1 i n_2 pobranych z tych populacji.

Zbiorem krytycznym jest przedział $W = \langle F_\alpha, +\infty \rangle$, gdzie wartość krytyczną F_α odczytujemy z tablic rozkładu F -Snedecora, dla n_1-1 i n_2-1 stopni swobody.

Jeżeli obliczona wartość statystyki F należy do przedziału W , to należy odrzucić hipotezę H_0 na rzecz hipotezy H_1 . W przeciwnym przypadku nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 o identyczności wariancji w obu populacjach.

Model II

Badana cecha X ma w dwóch jednakowych populacjach generalnych rozkłady normalne $N(\mu_1, \sigma_1)$ i $N(\mu_2, \sigma_2)$ o nieznanach, ale jednakowych odchyleniach standardowych $\sigma_1 = \sigma_2$. Model ten opiera się na założeniu równości odchyłeń standardowych, dlatego najpierw weryfikowano hipotezę o równości wariancji. Gdy hipoteza o równości wariancji $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ na przyjętym poziomie istotności nie była odrzucona, wówczas weryfikowano hipotezy:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ przeciwko hipotezie alternatywnej,

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Do weryfikacji zastosowano statystykę t -Studenta:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{n_1 S_1^2 + n_2 S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (5.2)$$

gdzie:

\bar{X} - średnia arytmetyczna,

S^2 - wariancja,

n - liczebność próby.

Przy założeniu, że hipoteza H_0 jest prawdziwa statystyka ta ma rozkład t -Studenta n_1+n_2-2 o stopniach swobody. Zbiór krytyczny ma postać: $W = (-\infty, t_\alpha) \cup \langle t_\alpha, +\infty \rangle$, a wartość t_α wyznacza się z tablic rozkładu t -Studenta dla n_1+n_2-2 stopni swobody.

Jeżeli obliczona wartość statystyki t należy do przedziału W , to należy odrzucić hipotezę H_0 na rzecz hipotezy H_1 . W przeciwnym przypadku nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 .

Model III

Badana cecha X ma w dwóch jednakowych populacjach generalnych rozkłady normalne $N(\mu_1, \sigma_1)$ i $N(\mu_2, \sigma_2)$ o nieznanymi odchyleniach standardowych σ_1, σ_2 . Weryfikujemy hipotezę:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$ przeciwko hipotezie alternatywnej,

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Do weryfikacji zastosowano statystykę Cochran-Coxa:

$$C = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1 - 1} + \frac{S_2^2}{n_2 - 1}}} \quad (5.3)$$

gdzie:

\bar{X} – średnia arytmetyczna,

S^2 – wariancja,

n – liczebność próby.

Przy założeniu, że hipoteza H_0 jest prawdziwa statystyka ta ma rozkład Cochran-Coxa, a zbiór krytyczny ma postać:

$$W = (-\infty, c_{\alpha, n_1, n_2}) \cup (c_{\alpha, n_1, n_2}, +\infty).$$

Jeżeli obliczona wartość statystyki C należy do przedziału W , to należy odrzucić hipotezę H_0 na rzecz hipotezy H_1 . W przeciwnym przypadku nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 .

Do weryfikacji statystycznej wyników wytrzymałości połączeń klejowych obciążonych na ścinanie zastosowano stosowne hipotezy oraz testy statystyczne. Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz równości wartości średnich przy dwóch zbiorach wyników w przypadku klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napelnia-czem NanoBent ZR-1 (rys. 4.2) przedstawiono w tabelach 4.7÷4.14. Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz równości wartości średnich przy dwóch zbiorach wyników, w przypadku klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki (rys. 4.3), zestawiono w tabelach 4.15÷4.21.

Tab. 4.7. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 20°C, z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
DI – B	1,437	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-0,613	2,1009	$m_1 = m_2$
B – DII	2,818	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	5,335	2,1009	$m_1 \neq m_2$
A – CI	1,987	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	2,755	2,1009	$m_1 \neq m_2$
A – CII	2,440	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	3,319	2,1098	$m_1 \neq m_2$
CI – DI	1,871	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,478	2,1009	$m_1 = m_2$
CII – DII	1,564	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-4,197	2,1098	$m_1 \neq m_2$
DI – CII	2,591	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	6,356	2,1098	$m_1 \neq m_2$
A – B	1,354	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,601	2,1009	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.8. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 20°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
DI – DII	4,053	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	3,922	2,228	$m_1 \neq m_2$
CI – CII	4,849	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	5,669	2,228	$m_1 \neq m_2$
CI – DII	7,584	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	3,566	2,228	$m_1 \neq m_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych w temperaturze 20°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 o zawartości 2% masowo można stwierdzić, że w przypadku porównania klejów DI – B jest brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że dla kleju Epidian 53 oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniaczem NanoBent ZR-1 otrzymujemy takie same wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 20°C. Podobnie jest w przypadku kompozycji CI – DI – nie ma statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Tym

samym można stwierdzić, że wartości średnie wytrzymałości dla klejów mieszanych w sposób mechaniczny Epidian 53, modyfikowanego 2% napelniacza NanoBent ZR-1 oraz Epidian 57 modyfikowanego 2% napelniacza NanoBent ZR-1 są takie same.

W przypadku porównania pozostałych klejów (zgodnie z tab. 4.7 oraz 4.8) weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 20°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej, co oznacza, że wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne.

Tab. 4.9. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napelniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 60°C, z zastosowaniem modelu statystycznego *t*-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
DI – B	1,3309	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	4,076	2,100	$m_1 \neq m_2$
B – DII	1,2875	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-4,486	2,100	$m_1 \neq m_2$
DI – DII	1,713	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,167	2,100	$m_1 = m_2$
A – CII	1,910	3,438	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-2,1894	2,119	$m_1 \neq m_2$
DII – CII	1,898	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	6,2202	2,109	$m_1 \neq m_2$
DI – CII	3,252	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	5,2792	2,109	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.10. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napelniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 60°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
CI – A	27,429	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-0,173	2,228	$m_1 \neq m_2$
CI – CII	14,360	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	0,553	2,228	$m_1 = m_2$
DI – CI	4,414	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-2,187	2,228	$m_1 = m_2$
DII – CI	7,564	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-2,182	2,228	$m_1 = m_2$
B – A	4,668	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-0,700	2,228	$m_1 = m_2$

Na podstawie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 60°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 o zawartości 2% masowo można stwierdzić, że w przypadku analizy porównawczej klejów DI – DII nie występują istotne statystycznie podstawy do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że dla kleju Epidian 57 modyfikowanego 2% napełniaczem NanoBent ZR-1, bez względu na sposób mieszania, otrzymujemy takie same wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 60°C. Podobnie jest w przypadku porównania klejów CI – CII, DI – CI, B – A oraz DII – CI – nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich.

W przypadku porównania pozostałych klejów (CI – A, DI – B, B – DII, A – CII, DII – CII, DI – CII) weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 60°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej – wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień różnią się.

Tab. 4.11. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 80°C, z zastosowaniem modelu statystycznego *t*-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
DI – B	1,109	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	5,205	2,100	$m_1 \neq m_2$
DII – B	1,017	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	7,727	2,100	$m_1 \neq m_2$
DI – DII	1,090	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-2,342	2,100	$m_1 \neq m_2$
A – CI	1,110	3,2295	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,711	2,109	$m_1 = m_2$
A – CII	3,286	4,818	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	3,850	2,160	$m_1 \neq m_2$
CI – CII	2,960	4,7724	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	2,268	2,144	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.12. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 80°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
DI – CI	7,367	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	7,447	2,228	$m_1 \neq m_2$
DII – CII	20,008	4,772	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	12,412	2,228	$m_1 \neq m_2$
DI – CII	21,816	4,772	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	8,799	2,228	$m_1 \neq m_2$
DII – CI	6,757	3,178	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	10,895	2,228	$m_1 \neq m_2$
A – B	5,983	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-0,174	2,228	$m_1 = m_2$

Analiza statystyczna uzyskanych wyników wytrzymałości połączeń klejowych, badanych w temperaturze 80°C, przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 o zawartości 2% masowo, pozwala stwierdzić, że w przypadku porównania klejów A – CI brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Świadczy to o tym, że dla kleju niemodyfikowanego Epidian 53 oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza NanoBent ZR-1 otrzymujemy takie same wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 80°C. Podobnie jest w przypadku porównania klejów A – B – średnie z punktu widzenia analizy statystycznej są równe.

W przypadku porównania pozostałych klejów (DI – B, DII – B, DI – DII, A – CII, CI – CII, DI – CI, DII – CII, DI – CII oraz DII – CI) weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 80°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej.

Tab. 4.13. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 100°C, z zastosowaniem modelu statystycznego t -Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
B – DI	1,891	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-1,843	2,1009	$m_1 = m_2$
B – DII	2,198	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,030	2,1009	$m_1 \neq m_2$

DI – DII	1,162	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-1,386	2,1009	$m_1 = m_2$
A – CII	3,255	3,687	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,999	2,1603	$m_1 = m_2$
CI – CII	4,390	4,772	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,702	2,1447	$m_1 = m_2$
CI – DI	2,350	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,845	2,1009	$m_1 \neq m_2$
DII – CII	1,607	4,772	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	8,913	2,1447	$m_1 \neq m_2$
DI – CII	1,868	4,772	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	7,152	2,1447	$m_1 \neq m_2$
DII – CI	2,731	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-4,983	2,1009	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.14. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1, badanych w temperaturze 100°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
A – CI	14,292	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	3,4399	2,228	$m_1 \neq m_2$
B – A	11,502	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	6,512	2,228	$m_1 \neq m_2$

Przeprowadzona analiza statystyczna uzyskanych wyników wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 100°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 o zawartości 2% masowo pozwala stwierdzić, że w przypadku porównania klejów B – DI brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 100°C dla kleju niemodyfikowanego Epidian 57 oraz kleju Epidian 57 modyfikowanego 2% napełniacza NanoBent ZR-1 są równe. Podobnie jest w przypadku porównania klejów DI – DII, A – CII, CI – CII – nie ma statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich.

Porównanie zestawień pozostałych klejów (B – DII, CI – DI, DII – CII, DI – CII, DII – CI, A – CI, B – A) przez weryfikację statystyczną uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 100°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej – wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne.

Tab. 4.15. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 20°C, z zastosowaniem modelu statystycznego *t*-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki <i>F</i>	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki <i>t</i>	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
A – F	1,298	3,676	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	3,695	2,1199	$m_1 \neq m_2$
A – G	2,243	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	4,412	2,1009	$m_1 \neq m_2$
F – E	2,559	3,292	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,378	2,1199	$m_1 = m_2$
F – G	1,728	3,292	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,041	2,1199	$m_1 = m_2$
G – E	1,480	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,412	2,1009	$m_1 = m_2$

Tab. 4.16. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 20°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki <i>F</i>	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki <i>C</i>	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
A – E	3,3226	3,1788	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	4,9634	2,228	$m_1 \neq m_2$

Na podstawie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 20°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki o zawartości 2% masowo można stwierdzić, że w przypadku porównania ze sobą klejów modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki (F – E, F – G, G – E) brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich.

Analiza statystyczna wyników badań dla połączeń badanych w 20°C, wykonanych na podstawie klejów modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki z klejem niemodyfikowanym Epidian 53, pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej, co pozwala stwierdzić, że wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne (A – F, A – E, A – G).

Tab. 4.17. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 60°C, z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
F – A	2,011	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,796	2,1098	$m_1 \neq m_2$
E – A	1,493	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,184	2,1098	$m_1 = m_2$
G – A	1,561	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,812	2,1098	$m_1 = m_2$
F – E	1,346	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,812	2,1009	$m_1 \neq m_2$
F – G	1,287	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-5,202	2,1009	$m_1 \neq m_2$
G – E	1,045	3,178	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,543	2,1009	$m_1 = m_2$

Na podstawie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 60°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki o zawartości 2% masowo można stwierdzić, że w przypadku porównania klejów E – A brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że dla kleju Epidian 53 oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napętniacza SGS-6/S wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 60°C są równe. Podobnie jest w przypadku kompozycji G – A oraz G – E.

W przypadku porównania pozostałych klejów (F – A, F – E, F – G) weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 60°C odrzuca hipotezę o równości średniej, a więc wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne.

Tab. 4.18. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 80°C, z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
F – A	1,602	3,438	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	2,999	2,119	$m_1 \neq m_2$
E – A	1,835	3,438	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-4,924	2,119	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.18. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 80°C, z zastosowaniem modelu statystycznego *t*-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
E – F	1,144	3,438	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-7,081	2,119	$m_1 \neq m_2$
G – F	3,088	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-0,696	2,1098	$m_1 = m_2$
G – E	2,697	3,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	4,417	2,1098	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.19. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 80°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki <i>F</i>	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki <i>C</i>	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
G – A	4,950	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	1,316	2,228	$m_1 = m_2$

Wyniki badań wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 80°C, przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki o zawartości 2% masowo, przeanalizowane statystycznie, pozwalają stwierdzić, że w przypadku porównania klejów G – F brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Wynika z tego, że dla kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza SGS-6/S/A 187 oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza SGS-6/S/HS otrzymujemy takie same wartości średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych, badanych w temperaturze 80°C. Podobnie jest w przypadku kompozycji G – A – średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych są sobie równe.

W przypadku pozostałych klejów (F – A, E – A, E – F, G – E) weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 80°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej – wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne.

Tab. 4.20. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 100°C, z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
E – F	1,244	3,725	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	1,228	2,131	$m_1 = m_2$

Tab. 4.21. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na podstawie kleju epoksydowego modyfikowanego 3 rodzajami nanokrzemionki, badanych w temperaturze 100°C, z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
F – A	6,539	3,500	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	1,231	2,306	$m_1 = m_2$
E – A	8,141	3,438	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	2,788	2,262	$m_1 \neq m_2$
G – A	28,21	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	3,910	2,228	$m_1 \neq m_2$
G – F	4,314	3,676	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	2,888	2,228	$m_1 \neq m_2$
G – E	3,466	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	2,014	2,228	$m_1 = m_2$

Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych badanych w temperaturze 100°C przy zastosowaniu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki o zawartości 2% masowo pozwala stwierdzić, że w przypadku porównania klejów E – F brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Średnie wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w temperaturze 100°C, dla kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza SGS-6/S oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza SGS-6/S/HS, są takie same. Podobnie jest w przypadku kompozycji F – A oraz G – E – nie ma statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich.

Jeśli chodzi o pozostałe kleje (E – A, G – A, G – F), weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań dla połączeń badanych w 100°C pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej, co oznacza, że wartości średnie wytrzymałości dla poszczególnych zestawień są różne.

Na podstawie wyników badań wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych, poddanych badaniom niszczącym w temperaturze otoczenia oraz temperaturach podwyższonych, wykonanych na chemicznej podstawie różnych modyfikowanych klejów epoksydowych, można przyjąć, że dodatek napełniaczy istotnie wpływa na wytrzymałość rozpatrywanych połączeń. Wprowadzenie do żywicy epoksydowej Epidian 53 oraz Epidian 57 różnych napełniaczy pozwala na osiągnięcie różnych wartości wytrzymałości. Istotne też jest uwzględnienie wpływu warunków mieszania oraz temperatury w badaniach niszczących połączeń.

Z analiz wynika, że najwyższe wartości wytrzymałości otrzymano dla żywic epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 mieszanych mechanicznie, zwłaszcza dla połączeń badanych w temperaturze 20°C. Uwzględniając analizę statystyczną, można przyjąć, że modyfikacja kleju Epidian 57 napełniaczem NanoBent ZR-1 wpływa na wzrost wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w podwyższonych temperaturach w porównaniu z klejem niemodyfikowanym Epidian 57.

Przeprowadzona analiza statystyczna wyników badań wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych, po uwzględnieniu zastosowanej technologii mieszania, nie pozwoliła na jednoznaczne określenie, który sposób mieszania jest „lepszy” w kontekście wytrzymałości. Porównując mieszanie mechaniczne z mieszaniem ultradźwiękowym dla poszczególnych klejów epoksydowych modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1, należy stwierdzić, że statystycznie różne wartości średnie otrzymano dla klejów badanych w temperaturach 20°C oraz 80°C. Tylko w temperaturze 20°C wytrzymałość połączeń klejowych wykonanych z użyciem klejów mieszanych w sposób mechaniczny była wyższa od klejów mieszanych ultradźwiękowo. Jest to ważne spostrzeżenie – oznacza to, że efekt wzrostu wytrzymałości po dodaniu NanoBent ZR-1 jest spowodowany wystąpieniem efektu „termokinetycznego”, niezależnie od sposobu mieszania.

Na podstawie badań wytrzymałości połączeń klejowych, wykonanych przy użyciu klejów epoksydowych oraz modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki, uwzględniając analizę statystyczną, nie można jednoznacznie określić wpływu napełniaczy na wytrzymałość połączeń klejowych badanych w podwyższonych temperaturach. Wyniki są niejednoznaczne i nie pozwalają na sformułowanie wniosków

o charakterze ogólnym. Jedyną zaobserwowaną zależnością jest wyższa wytrzymałość kleju epoksydowego Epidian 53 w porównaniu z trzema klejami modyfikowanymi dla połączeń badanych w temperaturze 20°C.

Otrzymane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że dla modyfikowanych klejów epoksydowych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach istotny jest rodzaj zastosowanego napełniacza, a zwłaszcza jego kształt i rozmiar. Zastosowanie napełniacza kulistego nie pozwoliło na sformułowanie jednoznacznych wniosków o jego wpływie na wytrzymałość połączeń klejowych. W przypadku napełniacza płytkowego – NanoBent ZR-1 zauważono pozytywny wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych badanych w podwyższonych temperaturach, jednak istotny wpływ miał też rodzaj zastosowanego kleju, ze względu na różnice lepkości żywicy Epidian 53 oraz Epidian 57. Przyczyną takiego stanu może być odpowiednie zdyspergowanie napełniacza w żywicy epoksydowej, co ściśle wiąże się z kształtem zastosowanego napełniacza oraz sposobem jego modyfikacji. Odpowiednia modyfikacja i kształt umożliwiają wnikanie cząstek kleju pomiędzy płytki napełniacza, który powoduje blokowanie ruchu cząsteczek w podwyższonych temperaturach.

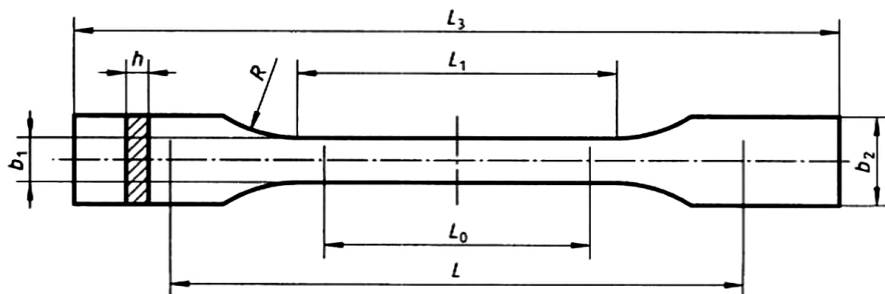
4.2.2. Wyznaczanie modułu Younga

Badania polegające na wyznaczeniu modułu Younga przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:1997. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej, przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150, z komorą temperaturową. Prędkość przesuwu trawersy w zakresie wyznaczenia modułu sprężystości wzdłużnej, zgodnie z ww. normą, wynosiła 1 mm/min.

W pomiarach zastosowano próbki badawcze w postaci wiosełek, które zostały wykonane zgodnie z normą PN EN ISO 527-4:1997 (rys. 4.4). Wymiary wiosełek (typ 1B) wynosiły odpowiednio: $b_1 = 10$ mm, $b_2 = 20$ mm, $L_0 = 50$ mm, $l_1 = 60$ mm, $L = 150$ mm, $R = 60$ mm. Dla każdej kompozycji przygotowano 5 próbek.

Kompozycje epoksydowe zostały utwardzone utwardzaczem Z-1 (w stosunku masowym do żywicy 1:10). Próbki do badań przygotowano w dwóch wariantach utwardzania. Pierwsza grupa utwardzana była przez 168 h w temperaturze pokojowej, druga po 24 h dotwardzana była przez 1 h w temperaturze 80°C. Moduł Younga został wyznaczony

dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych, których zestawienie przedstawiono w tabeli 4.22.



Rys. 4.4. Schemat wiósełka badawczego (typ 1B), stosowanego w pomiarach modułu Younga

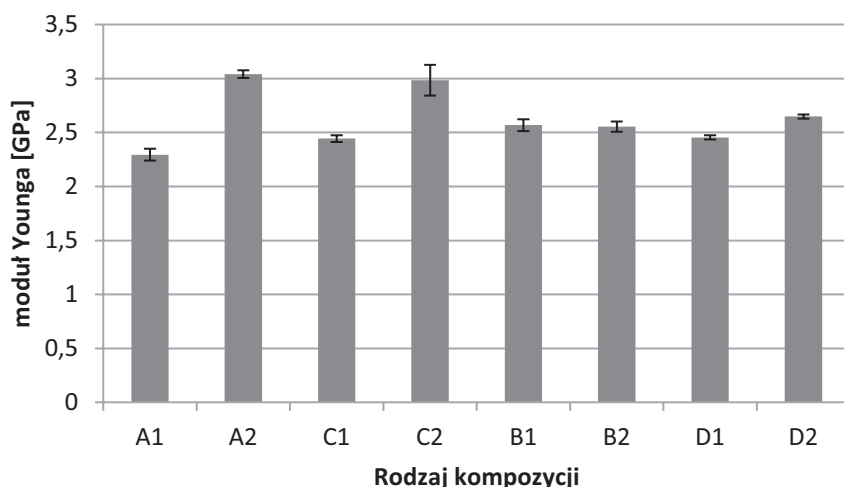
Tab. 4.22. Rodzaje kompozycji stosowanych w ocenie modułu Younga modyfikowanych tworzyw epoksydowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A1	Epidian 53, utwardzanie w temperaturze pokojowej
A2	Epidian 53, utwardzanie w temperaturze 80°C
C1	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1, utwardzanie w temperaturze pokojowej
C2	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1, utwardzanie w temperaturze 80°C
B1	Epidian 57, utwardzanie w temperaturze pokojowej
B2	Epidian 57, utwardzanie w temperaturze 80°C
D1	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1, utwardzanie w temperaturze pokojowej
D2	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1, utwardzanie w temperaturze 80°C

Rezultaty przeprowadzonych badań wartości modułu Younga, dla modyfikowanych klejów epoksydowych, przedstawiono na rysunku 4.5. Zaprezentowane wyniki stanowią wartości średnie z 4÷5 pomiarów dla każdego rodzaju badanej kompozycji.

Na podstawie analizy rysunku 4.5 możemy zauważyć, że najwyższą wartością modułu Younga odznacza się Epidian 53 utwardzany w temperaturze 80°C (wartość średnia 3,04 GPa) oraz Epidian 53 z 2% napełniacza NanoBent ZR-1 również utwardzany w temperaturze 80°C (wartość średnia 2,98 GPa). Najniższym wyznaczonym modułem Younga charakteryzuje się Epidian 53 utwardzany w temperaturze pokojowej (wartość średnia 2,29 GPa). Niskie wartości, poniżej 2,5 GPa, uzyskano również dla kompozycji Epidian 53 z 2%

napełniacza NanoBent ZR-1 utwardzanej w temperaturze pokojowej, oraz Epidian 57 z 2% napełniacza NanoBent ZR-1, również utwardzanej w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.5. Zestawienie wartości modułu Younga dla różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (znaczenie symboli zgodnie z tab. 4.22)

Do weryfikacji statystycznej wyznaczonych wartości modułów Younga zastosowano stosowne hipotezy oraz testy statystyczne. Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz równości wartości średnich, przy dwóch zbiorach wyników w przypadku różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (rys. 4.5), przedstawiono w tabelach 4.23÷4.24.

Tab. 4.23. Wyniki weryfikacji statystycznej modułu Younga z zastosowaniem modelu statystycznego *t*-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki <i>F</i>	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki <i>t</i>	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
A1 – C1	3,113	6,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-4,715	2,3060	$m_1 \neq m_2$
B1 – D1	6,741	9,117	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	3,420	2,3646	$m_1 \neq m_2$
B2 – D2	5,442	6,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-3,631	2,3060	$m_1 \neq m_2$
C1 – D1	2,170	9,117	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-0,533	2,3646	$m_1 = m_2$
A1 – A2	2.321	6,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-22,533	2,3060	$m_1 \neq m_2$

B1 – B2	1,349	6,388	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	0,383	2,3060	$m_1 = m_2$
D1 – D2	1,089	6,591	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-12,381	2,364	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.24. Wyniki weryfikacji statystycznej modułu Younga z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
A2 – C2	15,381	6,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	0,761	2,570	$m_1 = m_2$
C1 – C2	20,634	6,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	7,402	2,570	$m_1 \neq m_2$
C2 – D2	48,807	6,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	4,668	2,776	$m_1 \neq m_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych wyników wartości modułu Younga dla różnych, modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia, tworzyw epoksydowych można przyjąć, że w przypadku kompozycji A2 – C2 brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że dla tworzywa Epidian 53 utwardzanego w temperaturze 80°C oraz tworzywa Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza NanoBent ZR-1, utwardzanego również w temperaturze 80°C otrzymujemy takie same wartości średnie modułu Younga. Podobnie jest w przypadku kompozycji C1 – D1 oraz B1 – B2 – nie ma statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Tym samym można stwierdzić, że wartości średnie modułu Younga dla kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% napełniacza NanoBent ZR-1, utwardzanego w temperaturze pokojowej oraz kleju Epidian 57 modyfikowanego 2% napełniacza NanoBent ZR-1, utwardzanego w temperaturze pokojowej są takie same.

W przypadku pozostałych kompozycji weryfikacja statystyczna uzyskanych wyników badań pozwala na odrzucenie hipotezy o równości średniej, co oznacza że wartości średnie modułu Younga dla poszczególnych zestawień są różne.

Wyznaczone wartości modułu Younga oraz przeprowadzona analiza statystyczna pozwalają stwierdzić, że dotwardzanie próbek w 80°C wpływa na zwiększenie wartości modułu Younga prawie dla wszystkich badanych kompozycji (efektu nie uzyskujemy jedynie dla niemodyfikowanego kleju Epidian 57). Nawet jeśli poszczególne wartości różnią

się nieznacznie, to są one istotne statystycznie. Największe różnice ze względu na sposób utwardzania próbek obserwujemy w przypadku modyfikowanego i niemodyfikowanego kleju Epidian 53, uzyskując 32% wzrostu dla kleju niemodyfikowanego oraz 22% wzrostu dla kleju modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1. Mniejszy wzrost wartości modułu Younga, rzędu ok. 8%, uzyskujemy przy dotwardzaniu kleju Epidian 57 modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1 w porównaniu z klejem niemodyfikowanym. Informacja o tym, że wprowadzenie napełniacza w niewielkim stopniu wpływa na zmiany modułu Younga jest istotna, a w połączeniach konstrukcyjnych wzrost wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej związany jest ze wzrostem naprężeń w połączeniach.

4.2.3. Badania udarności

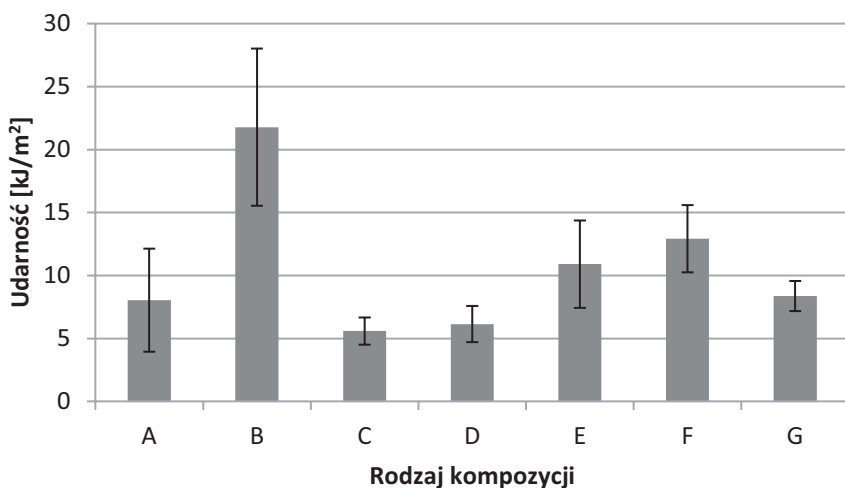
Próby udarności przeprowadzono wg metody Charpy’ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Pomiarzy przeprowadzono w temperaturze otoczenia na młocie Charpy’ego firmy KB Prueftechnik GmbH, Hochdorf-Assenheim. W badaniach użyto próbek prostopadłościennych bez karbu o wymiarach 4 x 10 x 80 mm. Próbkę zostały odlane w silikonowej formie, a następnie po utwardzeniu przez obróbkę mechaniczną uzyskano pożądaną grubość. Wszystkie kompozycje były utwardzane przy zastosowaniu utwardzacza Z-1 (stosunek 1:10). Rozstaw podpór wynosił 62 mm. Prędkość młota w chwili uderzenia wynosiła $v = 3,8$ m/s. Próby udarności zostały przeprowadzone dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych, których zestawienie przedstawiono w tabeli 4.25.

Tab. 4.25. Rodzaje kompozycji stosowanych w badaniach udarności modyfikowanych tworzyw epoksydowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

Liczba próbek dla każdej kompozycji została dobrana zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010 i wynosiła 10 dla poszczególnych rodzajów modyfikowanego kleju.

Rezultaty przeprowadzonych prób udarności dla modyfikowanych klejów epoksydowych zestawiono na rysunek 4.6. Zaprezentowane wyniki stanowią wartości średnie z 8÷10 pomiarów dla każdego rodzaju badanej kompozycji.



Rys. 4.6. Zestawienie wyników prób udarności dla różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (znaczenie symboli zgodnie z tab. 4.25)

Najwyższą udarnością odznacza się niemodyfikowany klej epoksydowy Epidian 57. Dodatek 2% nanonapełniacza NanoBent ZR-1 do żywicy epoksydowej Epidian 57 spowodował ponad trzykrotne obniżenie udarności.

Inaczej prezentuje się sytuacja w przypadku modyfikacji kleju epoksydowego Epidian 53. Modyfikacja kleju 3 rodzajami nanokrzemionki kulistej wpływa na nieznaczne podwyższenie uzyskanych wyników udarności. Podobnie jak w przypadku kleju Epidian 57 modyfikacja Epidianu 53 nanonapełniaczem NanoBent ZR-1 o zawartości 2% masowo powoduje spadek udarności – jednak nie jest to tak drastyczny spadek jak w przypadku żywicy Epidian 57.

Do weryfikacji statystycznej otrzymanych wyników prób udarności wg metody Charpy’ego zastosowano stosowne hipotezy oraz testy statystyczne. Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz

równości wartości średnich, przy dwóch zbiorach wyników w przypadku różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (rys. 5.6), przedstawiono w tabelach 4.26÷4.27.

Tab. 4.26. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań udarności z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha;n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha;n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
A – E	1,346	3,677	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-1,483	2,1199	$m_1 = m_2$
A – F	2,328	3,179	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-2,99	2,1009	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.27. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań udarności z zastosowaniem modelu statystycznego Cochran-Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha;n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha;n_1;n_2)}$	Hipoteza
A – C	14,343	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	1,738	2,228	$m_1 = m_2$
A – G	11,599	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	0,228	2,228	$m_1 = m_2$
B – D	18,667	3,388	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	7,308	2,228	$m_1 \neq m_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej wyników prób udarności dla różnych modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia tworzyw epoksydowych można przyjąć, że w przypadku kompozycji A – E brak statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Oznacza to, że dla niemodyfikowanego tworzywa epoksydowego Epidian 53 oraz tworzywa epoksydowego modyfikowanego 2% nanokrzemionki SGS-6/S otrzymujemy takie same wartości udarności. Podobnie jest w przypadku kompozycji A – C oraz A – G – nie ma statystycznie istotnych podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Tym samym można stwierdzić, że udarność dla kleju niemodyfikowanego Epidian 53 oraz kleju Epidian 53 modyfikowanego 2% NanoBent ZR-1 jest taka sama. Podobnie sytuacja prezentuje się w przypadku kleju niemodyfikowanego Epidian 53 i kleju modyfikowanego 2% nanokrzemionki SGS-6/S/A 187.

Otrzymane rezultaty badań udarności oraz przeprowadzona analiza statystyczna pozwalają stwierdzić, że stosowane w badaniach

napełniacze istotnie zmieniają udarność modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Dodatek napełniacza NanoBent ZR-1 do kleju epoksydowego Epidian 57 powoduje znaczne obniżenie udarności. W przypadku modyfikacji klejów epoksydowych nanokrzemionką tylko w jednym przypadku otrzymujemy różne wartości średnie w porównaniu z klejem niemodyfikowanym. Dodatek nanokrzemionki hydrofobizowanej powoduje wzrost udarności o ok. 60% w porównaniu z klejem Epidian 53.

4.3. Badania podstawowych właściwości adhezyjnych oraz struktury

4.3.1. Określanie wartości swobodnej energii powierzchniowej

Wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) została określona na podstawie metody Owensa–Wendta (O-W), która została przedstawiona w podrozdziale 1.4. Według niej swobodna energia powierzchniowa składa się z dwóch składowych: polarnej i dyspersyjnej. Poszczególne wartości składowe SEP zostały wyznaczone z zależności (1.8) i (1.9) zamieszczonych w podrozdziale 1.4.

Wartość SEP obliczono na podstawie pomiarów kąta zwilżania badanych powierzchni modyfikowanych tworzyw epoksydowych, przy użyciu określonych cieczy pomiarowych: wody destylowanej oraz diiodometanu. Składowe swobodnej energii powierzchniowej zastosowanych cieczy pomiarowych zestawiono w tabeli 4.28.

Tab. 4.28. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych zastosowanych cieczy pomiarowych [68, 89, 114]

Lp.	Ciecz pomiarowa	Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe [mJ/m ²]		
		γ_L	γ_L^d	γ_L^p
1.	Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
2.	Dijodometan	50,8	48,5	2,3

Kąty zwilżania wodą Θ_w i diiodometanem Θ_d zmierzono na powierzchni przygotowanych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (zestawienie materiałów zastosowanych w badaniach zawiera tab. 4.29). Wszystkie przygotowane kompozycje utwardzane były przy zastosowaniu utwardzacza Z-1 (w stosunku masowym do żywicy 1:10).

W badaniach zastosowano odlane próbki w kształcie prostopadłościennych płytek o wymiarach 105 x 170 x 5 mm. Dla każdego tworzywa przeprowadzono 10 pomiarów dla wody destylowanej oraz 10 pomiarów dla dijdometanu. Pomiar kątów zwilżania polegał na osadzaniu kropeł o objętości 2 mm³ na powierzchni materiałów. Do wyznaczenia kątów zwilżania zastosowano goniometr PGX wraz z oprogramowaniem do komputerowej analizy obrazu PG.

Tab. 4.29. Rodzaje kompozycji stosowanych w badaniach adhezyjnych

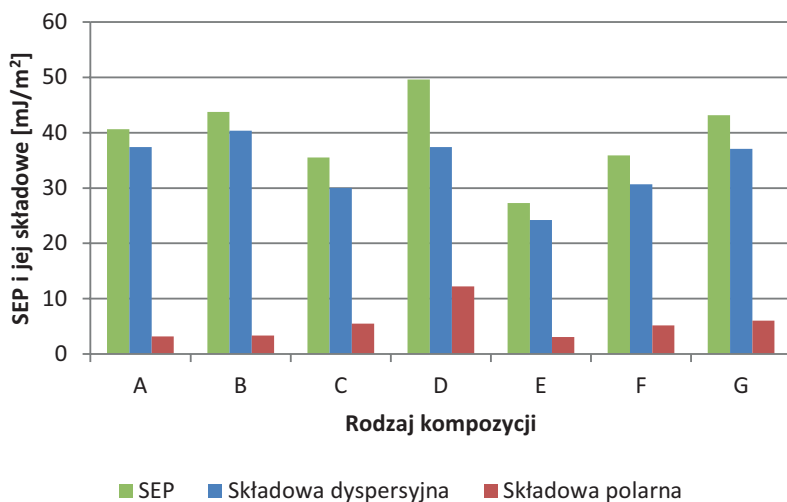
Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

Na podstawie zmierzonych kątów zwilżania wyznaczono składową dyspersyjną oraz składową polarną. Przez zsumowanie składowej dyspersyjnej oraz składowej polarnej otrzymano wartość swobodnej energii powierzchniowej γ_s dla poszczególnych tworzyw epoksydowych.

Zestawienie wyników SEP dla poszczególnych analizowanych tworzyw zestawiono na rysunku 4.7.

Na podstawie powyższych wyników można przyjąć, że dodatek różnych napełniaczy wpływa na zmiany wartości swobodnej energii powierzchniowej. Jej wartość uzależniona jest od rodzaju zastosowanej żywicy oraz od rodzaju wprowadzonego napełniacza. Przy wprowadzeniu tego samego napełniacza NanoBent ZR-1 do różnych żywic epoksydowych wartość swobodnej energii powierzchniowej spada (w przypadku kompozycji z żywicą Epidian 53) lub rośnie (w przypadku kompozycji z żywicą Epidian 57).

Dodatek dwóch rodzajów nanokrzemionki (SGS-6/S oraz SGS-6/S/HS) powoduje spadek wartości swobodnej energii powierzchniowej, natomiast dodatek nanokrzemionki SGS-6/S/A 187 powoduje nieznaczny wzrost SEP, w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym.



Rys. 4.7. Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych (oznaczenie zgodnie z tab. 4.29)

We wszystkich przypadkach udział składowej dyspersyjnej γ_s^d w ogólnej wartości γ_s jest większy w porównaniu ze składową polarną γ_s^p .

W związku z tym, że w niektórych przypadkach różnice podczas porównywania poszczególnych wartości swobodnej energii powierzchniowej są nieznaczne, wyniki zostały poddane analizie statystycznej. Weryfikacja statystyczna otrzymanych wyników wartości swobodnej energii powierzchniowej opierała się na zastosowaniu odpowiednich hipotez oraz testów statystycznych. Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz równości wartości średnich przy dwóch zbiorach wyników w przypadku różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych przedstawiono w tabelach 4.30÷4.31.

Tab. 4.30. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań swobodnej energii powierzchniowej z zastosowaniem modelu statystycznego t-Studenta; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; n_1+n_2-2)}$	Hipoteza
E – A	1,907	3,179	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-15,892	2,1009	$m_1 \neq m_2$
A – F	3,099	3,179	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	8,369	2,1009	$m_1 \neq m_2$
F – G	2,279	3,179	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-21,642	2,1009	$m_1 \neq m_2$
C – D	2,809	3,179	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	-13,825	2,1009	$m_1 \neq m_2$

Tab. 4.31. Wyniki weryfikacji statystycznej rezultatów badań swobodnej energii powierzchniowej z zastosowaniem modelu statystycznego Cochrańa–Coxa; $\alpha = 0,05$

1	2	3	4	5	6	7
Próbki	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; n_1-1, n_2-1)}$	Hipoteza	Wartość statystyki C	Wartość krytyczna $C_{(\alpha; n_1; n_2)}$	Hipoteza
C – A	3,183	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-5,091	2,2281	$m_1 \neq m_2$
D – B	12,190	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	10,841	2,2281	$m_1 \neq m_2$
A – B	10,759	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-6,032	2,2281	$m_1 \neq m_2$
E – F	5,912	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-11,701	2,2281	$m_1 \neq m_2$
E – G	13,476	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-22,508	2,2281	$m_1 \neq m_2$
A – G	7,065	3,179	$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	-4,792	2,2281	$m_1 \neq m_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej wyników badań swobodnej energii powierzchniowej, dla różnych modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia tworzyw epoksydowych, można przyjąć, że w przypadku wszystkich porównywanych kompozycji istnieją statystycznie istotne podstawy do odrzucenia hipotezy o równości średnich. Analiza ta stanowiła podstawę do sformułowania wniosków dotyczących wartości swobodnej energii powierzchniowej modyfikowanych tworzyw epoksydowych.

Opierając się na przedstawionych na rysunku 4.7 wynikach oraz przeprowadzonej analizie statystycznej, można zauważyć wpływ wprowadzonych do żywicy epoksydowej napełniaczy na właściwości adhezyjne, określone przez wartość swobodnej energii powierzchniowej. Weryfikacja statystyczna pozwoliła na stwierdzenia, że we wszystkich przypadkach dodatek napełniacza wpływa na wartość swobodnej energii powierzchniowej w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym. Pomimo nieznacznych różnic w wartości γ_s są one statystycznie istotne na poziomie istotności 0,05.

W przypadku analizowanych modyfikowanych tworzyw epoksydowych składowa dyspersyjna stanowi od 75% (dla Epidianu 57 modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1) do 92% (dla klejów niemodyfikowanych Epidian 53 oraz Epidian 57) wartości swobodnej energii powierzchniowej. Oznacza to, że udział oddziaływań dyspersyjnych (określonych za pomocą składowej dyspersyjnej) jest znacznie większy niż oddziaływań polarnych (określonych za pomocą składowej

polarnej). Można jednak zauważyć, że wprowadzone do żywic epoksydowych napełniacze wpływają na zmniejszenie zakresu oddziaływań dyspersyjnych. Wprowadzony do żywicy epoksydowej Epidian 57 oraz Epidian 53 napełniacz NanoBent ZR-1 wpływa na zmniejszenie oddziaływań dyspersyjnych. W przypadku pozostałych napełniaczy – nanokrzemionki sferycznej – udział składowej dyspersyjnej spada do poziomu 85–89%.

Uwzględniając otrzymane wyniki swobodnej energii powierzchniowej, można stwierdzić, że w przypadku żywicy epoksydowej Epidian 57 dodatek napełniacza NanoBent ZR-1 wpływa na poprawę właściwości adhezyjnych w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym. Dla tego przypadku uzyskuje się wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej o ponad 20%. W przypadku modyfikowanego tworzywa Epidian 53 poprawę właściwości adhezyjnych, określanych przez SEP, zauważa się tylko w przypadku dodania nanokrzemionki SGS-6/S/A 187 i uzyskuje wzrost swobodnej energii powierzchniowej o ok. 6%.

W pozostałych przypadkach obserwuje się obniżenie wartości SEP, co oznacza, że dodatek pozostałych napełniaczy wpływa na pogorszenie właściwości adhezyjnych.

Z punktu widzenia technologii klejenia, jeśli połączenie klejowe ma być eksploatowane w dłuższym okresie czasu, w zmiennych warunkach, ważną rolę odgrywa składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej, jej wzrost uważa się za korzystny [53].

4.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

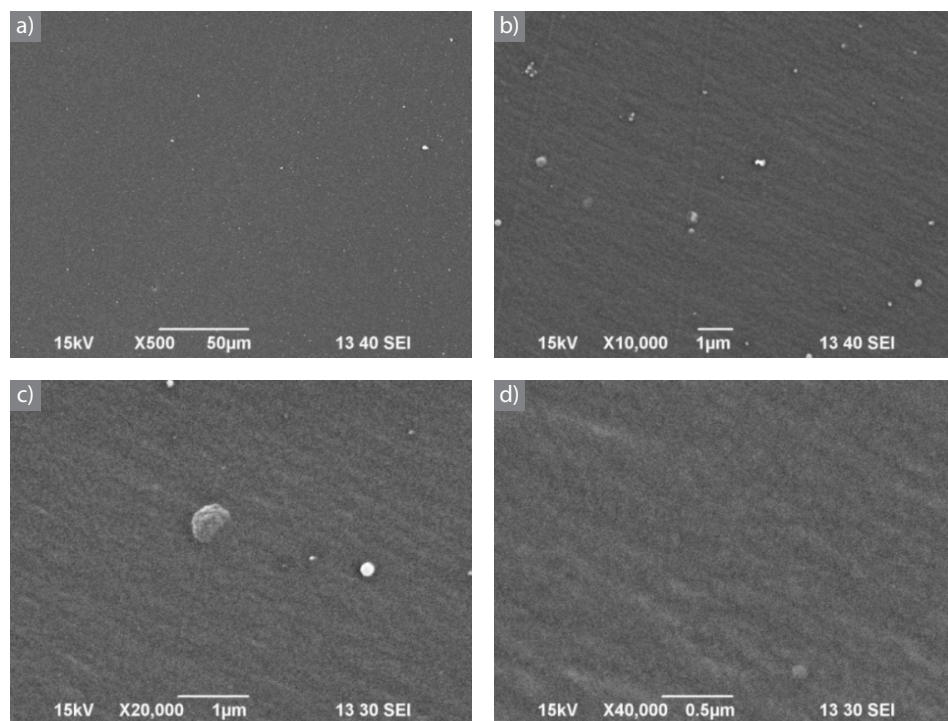
Strukturę tworzyw epoksydowych oraz modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) – za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6490 LV o zmiennej próżni firmy JEOL.

Próbki do badań mikroskopowych modyfikowanych tworzyw epoksydowych (zestawienie zgodnie z tab. 4.32) przygotowano w postaci odlanych krążków o średnicy 40 mm i grubości 5 mm. Przygotowane kompozycje były utwardzane przy zastosowaniu utwardzacza Z-1 w temperaturze pokojowej i wilgotności 20–35% przez 168 h. Badano przełomy próbek otrzymane metodą udarową, po zamrożeniu. Powierzchnie otrzymanych przełomów preparowano złotem.

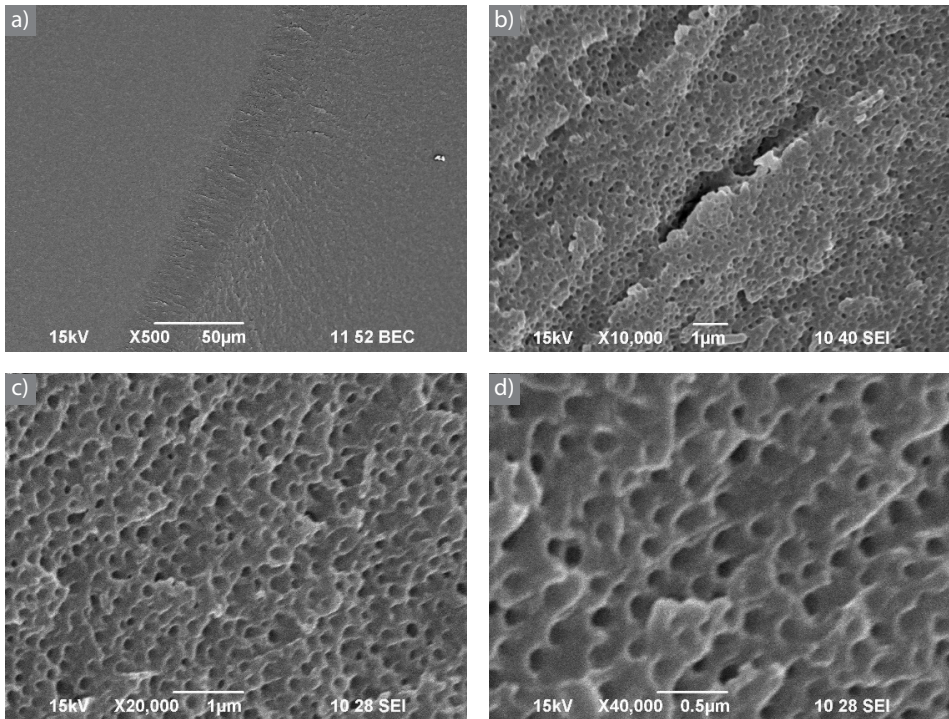
Tab. 4.32. Rodzaje kompozycji stosowanych w badaniach struktur

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

Na rysunku 4.8 i rysunku 4.9 przedstawiono mikrofotografie SEM dla niemodyfikowanego kleju epoksydowego Epidian 53 oraz Epidian 57.



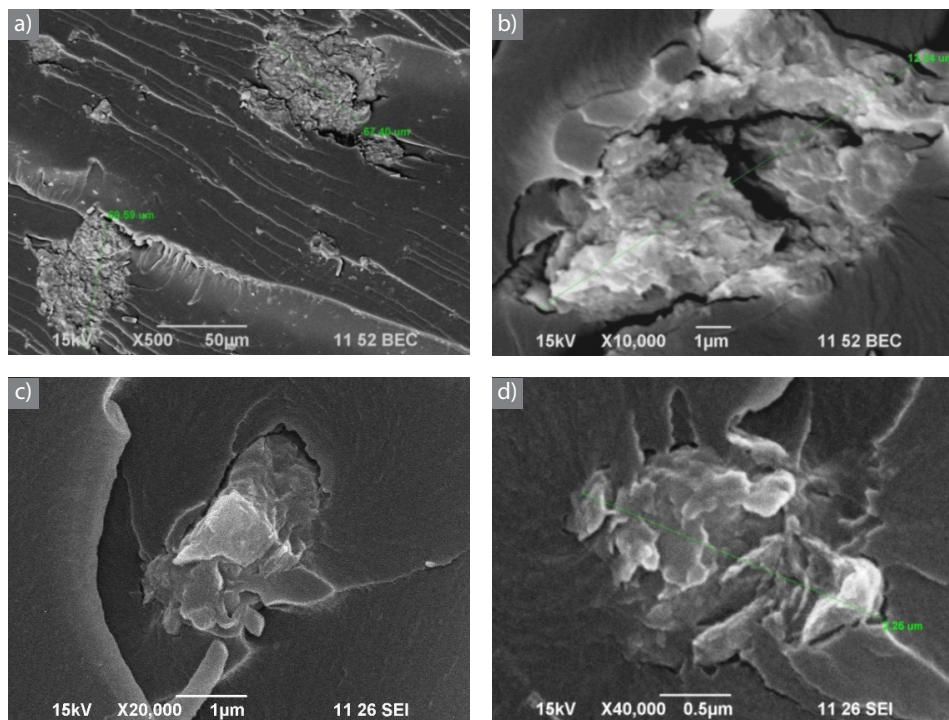
Rys. 4.8. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanego tworzywa epoksydowego Epidian 53:
a) powiększenie x 500, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000,
d) powiększenie x 40 000



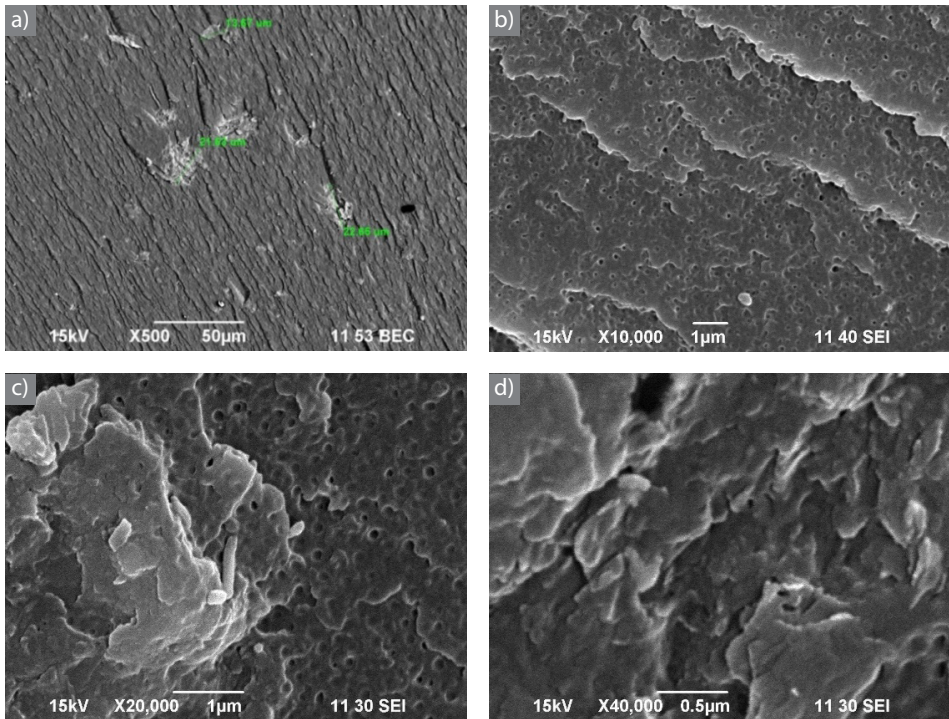
Rys. 4.9. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanego tworzywa epoksydowego Epidian 57:
a) powiększenie x 500, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000,
d) powiększenie x 40 000

Na podstawie rysunku 4.8 możemy zauważyć, że niemodyfikowane tworzywo epoksydowe Epidian 53 charakteryzuje się jednorodną, litą strukturą, natomiast tworzywo Epidian 57 (rys. 4.9) odznacza się równomiernie porowatą strukturą.

Na rysunku 4.10 i 4.11 przedstawiono mikrofotografie SEM dla kleju epoksydowego Epidian 53 i Epidian 57 modyfikowanych 2% napełniaczem NanoBent ZR-1.



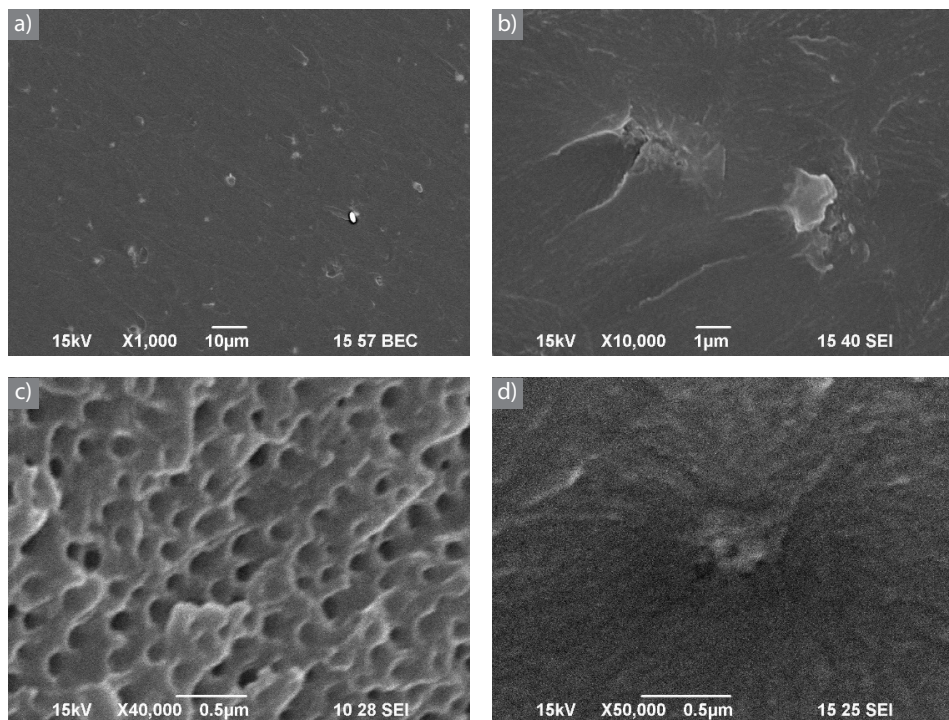
Rys. 4.10. Mikrofotografia SEM tworzywa epoksydowego Epidian 53 z napełniaczem NanoBent ZR-1: a) powiększenie x 500, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000, d) powiększenie x 40 000



Rys. 4.11. Mikrofotografia SEM tworzywa epoksydowego Epidian 57 z napełniaczem NanoBent ZR-1: a) powiększenie x 500, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000, d) powiększenie x 40 000

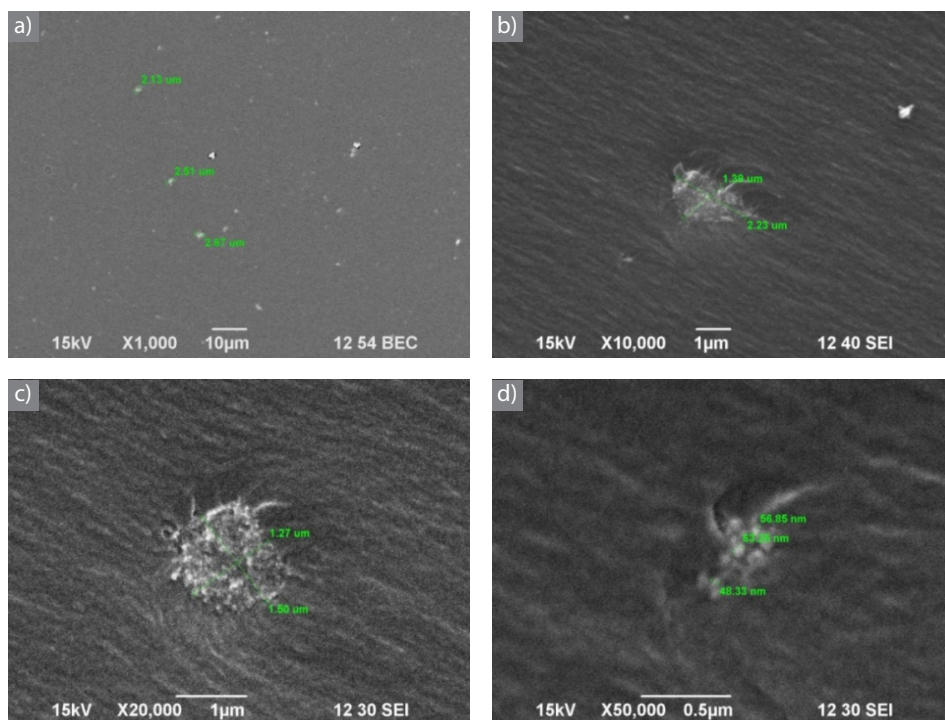
Analizując rysunki 4.10 i 4.11 przedstawiające tworzywa epoksydowe Epidian 53/Z-1 oraz Epidian 57 modyfikowany 2% napełniacza NanoBent ZR-1, możemy zauważyć lepsze zdyspergowanie napełniacza w porowatej strukturze żywicy Epidian 57 w porównaniu z żywicą Epidian 53. NanoBent ZR-1 w osnowie żywicy Epidian 53 ma tendencje do tworzenia aglomeratów, co może wpływać na zmiany określonych właściwości mechanicznych, natomiast w osnowie żywicy Epidian 57 jest rozłożony bardziej równomiernie, z mniejszymi aglomeratami. W związku z tym, że obie analizowane żywice znacznie różnią się lepkością, można było oczekiwać lepszego zdyspergowania cząstek napełniacza w żywicy Epidian 53. Przedstawione mikrotopografie SEM dowodzą jednak lepszego wnikania żywicy Epidian 57 pomiędzy cząstki napełniacza.

Na rysunku 4.12 przedstawiono mikrofotografie SEM dla kleju epoksydowego Epidian 53 modyfikowanego 2% niemodyfikowanej nanokrzemionki sferycznej SGS-6/S.



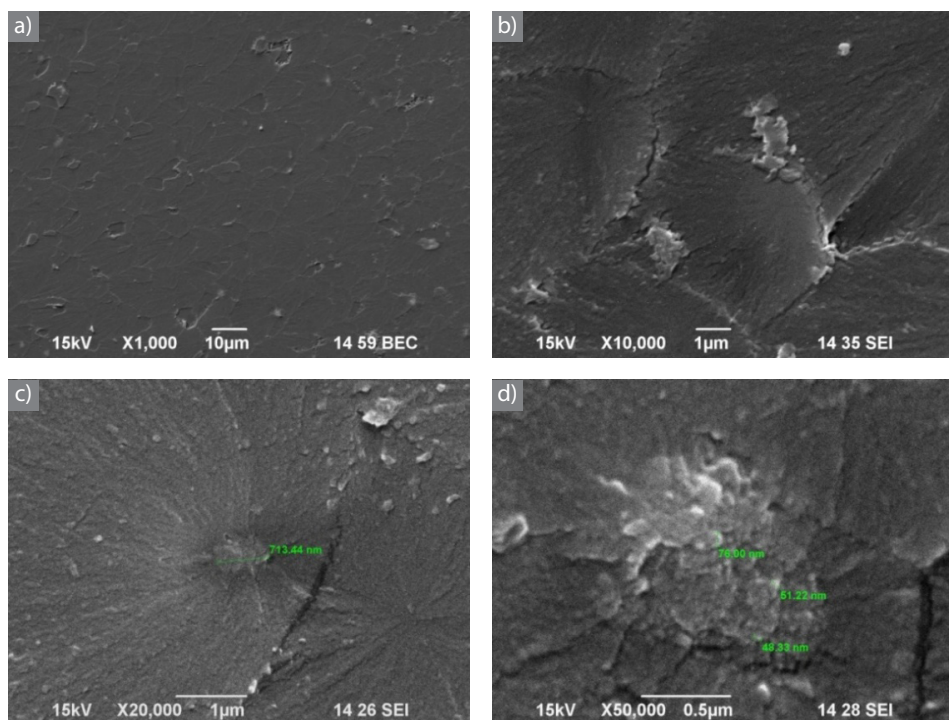
Rys. 4.12. Mikrofotografia SEM tworzywa epoksydowego Epidian 53 z napelniaczem SGS-6/S: a) powiększenie x 500, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000, d) powiększenie x 40 000

Na rysunku 4.13 przedstawiono mikrofotografie SEM dla kleju epoksydowego Epidian 53 modyfikowanego 2% nanokrzemionki sferycznej SGS-6/S/HS.



Rys. 4.13. Mikrofotografia SEM tworzywa epoksydowego Epidian 53 z wypełniaczem SGS-6/S/HS: a) powiększenie x 1000, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000, d) powiększenie x 50 000

Na rysunku 4.14 przedstawiono mikrofotografie SEM dla kleju epoksydowego Epidian 53 modyfikowanego 2% nanokrzemionki sferycznej SGS-6/S/A 187.



Rys. 4.14. Mikrofotografia SEM tworzywa epoksydowego Epidian 53 z napełniaczem SGS-6/S/A 187: a) powiększenie x 1000, b) powiększenie x 10 000, c) powiększenie x 20 000, d) powiększenie x 50 000

Na rysunkach 4.12÷4.14 przedstawiono mikrografie SEM obrazujące zdyspergowanie trzech rodzajów nanokrzemionki sferycznej w osnowie żywicy Epidian 53. W przypadku wszystkich analizowanych nanokrzemionek możemy zauważyć równomierne rozłożenie cząstek napełniacza w litej strukturze żywicy, z tendencją do tworzenia aglomeratów. Powstające aglomeraty są wyraźnie widoczne, zwłaszcza na rys. 4.13 c).

Na podstawie przedstawionych mikrofotografii SEM dla różnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych można stwierdzić, że wprowadzone do żywicy napełniacze mają tendencje do tworzenia aglomeratów. Zastosowane napełniacze różnią się znacząco rozmiarem cząstek: NanoBent ZR-1 charakteryzuje się cząstkami w skali mikro, podczas gdy 3 rodzaje nanokrzemionki sferycznej mają cząstki rzędu nanometrów. Ponadto napełniacze różnią się kształtem cząstek: NanoBent ZR-1 ma strukturę płytkową, a zastosowana nanokrzemionka jest kulista. Wydawałoby się, że łatwiej będzie zdyspergować w żywicy epoksydowej napełniacze o mniejszym rozmiarze cząstek. Jednak na podstawie przeprowadzonych

badan SEM możemy zauważyć, że istotniejszy jest kształt napełniacza – żywice modyfikowane krzemianem w postaci płytek miały mniejsze tendencje do tworzenia aglomeratów. W przypadku nanokrzemionki kulistej powstają większe skupiska nanocząstek w postaci większych kuli.

Zasadne wydaje się jednak uzupełnienie analiz o badania innych właściwości, np. mechanicznych i cieplnych, aby ocenić wpływ powstających w tworzywach aglomeratów na określone właściwości.

4.4. Badania właściwości cieplnych oraz palności

4.4.1. Analiza termogravimetryczna

Celem przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej było wyznaczenie temperatur $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ oraz $T_{90\%}$, które odpowiadają 5-, 10-, 50- i 90-procentowym ubytkom masy podczas ogrzewania dla modyfikowanych nanonapełniaczami utwardzonych żywic epoksydowych. Analiza została przeprowadzona przy użyciu aparatu TGA/SDTA85e firmy Mettler Toledo w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie.

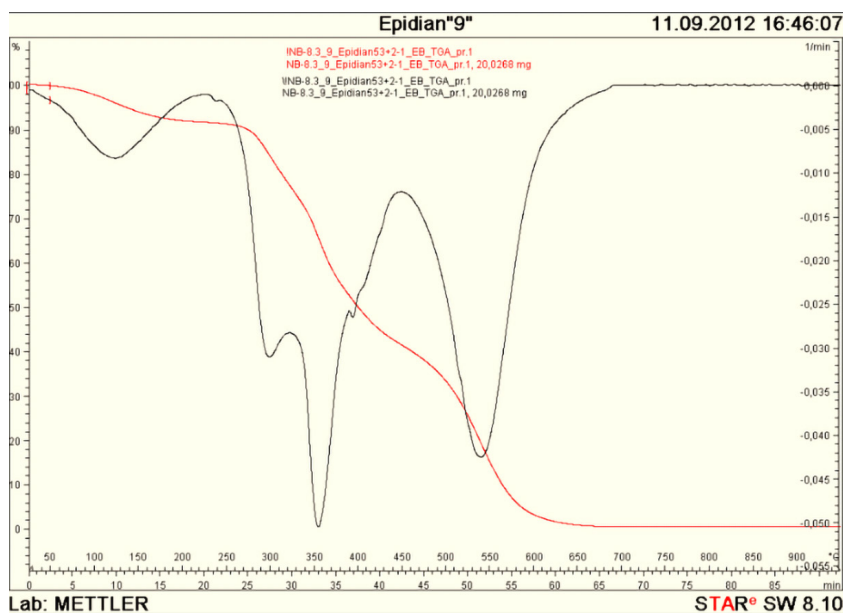
Badania zostały przeprowadzone w atmosferze powietrza o przepływie 50,0 ml/min. Prędkość grzania wynosiła 10°C/min, zakres temperatur podczas przeprowadzonej analizy – od 25°C do 950°C, a masa początkowa dla poszczególnych próbek – ok. 20 mg.

Do badań stosowano modyfikowane różnymi napełniaczami tworzywa epoksydowe, których zestawienie przedstawiono w tabeli 4.33. Wszystkie kleje utwardzane były przy zastosowaniu tego samego utwardzacza Z-1 (w stosunku masowym utwardzacza do żywicy 1:10).

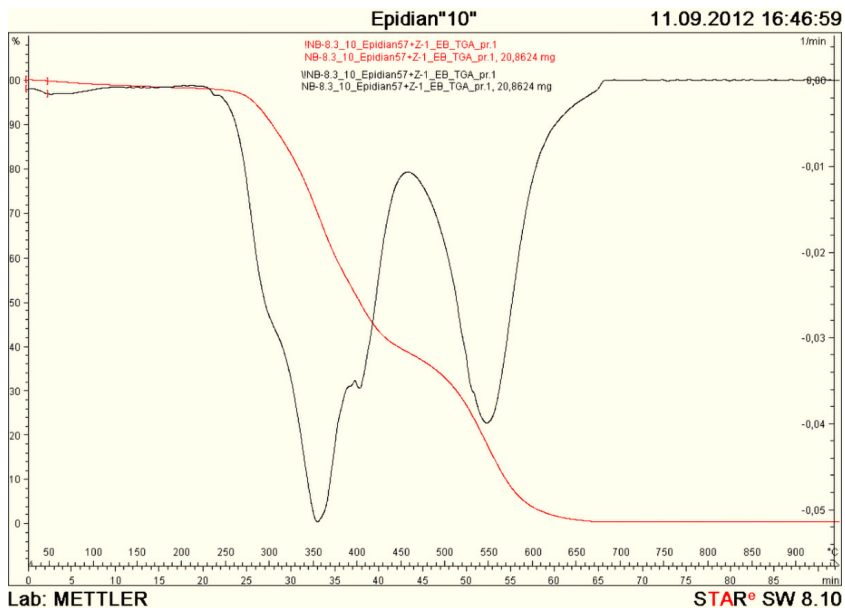
Tab. 4.33. Rodzaje tworzyw epoksydowych oraz modyfikowanych różnymi napełniaczami zastosowane w analizie termogravimetrycznej.

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

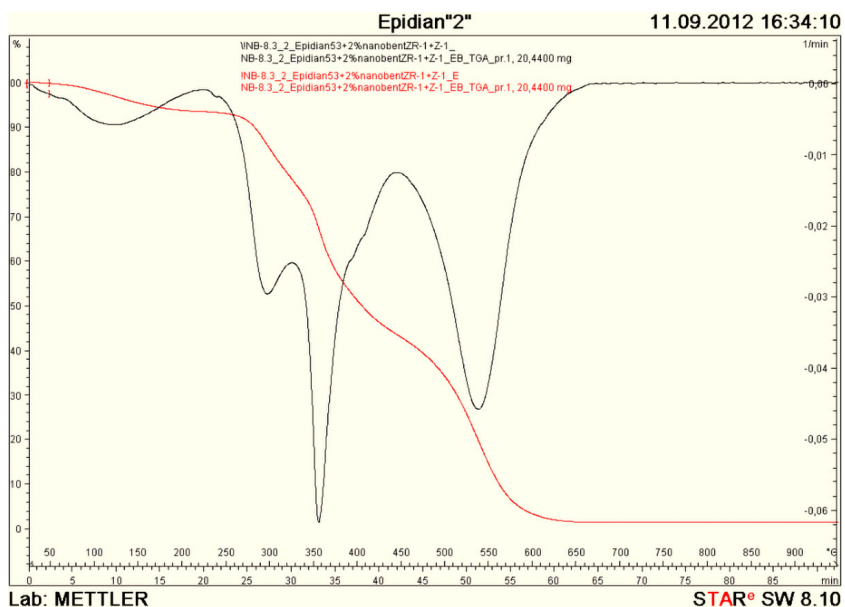
Wykresy z przeprowadzonych analiz termogravimetrycznych dla poszczególnych kompozycji przygotowanych na chemicznej podstawie żywic epoksydowych przedstawiono na rysunkach 4.15÷4.21. Na zaprezentowanych poniżej termogramach przedstawione są dwie krzywe. Krzywa oznaczona kolorem czerwonym to krzywa termogravimetryczna (TGA), czarna natomiast to pochodna krzywej termogravimetrycznej (DTG). Krzywa DTG ilustruje faktyczny przebieg szybkości ubytku masy badanej próbki, co na krzywej TGA oznaczone jest charakterystycznym przegięciem. Wyznaczone w badaniach temperatury T_{\max} odczytano z pików krzywej DTG. Wskazują one temperaturę, w której najszybciej ubywa masy w danej przemianie.



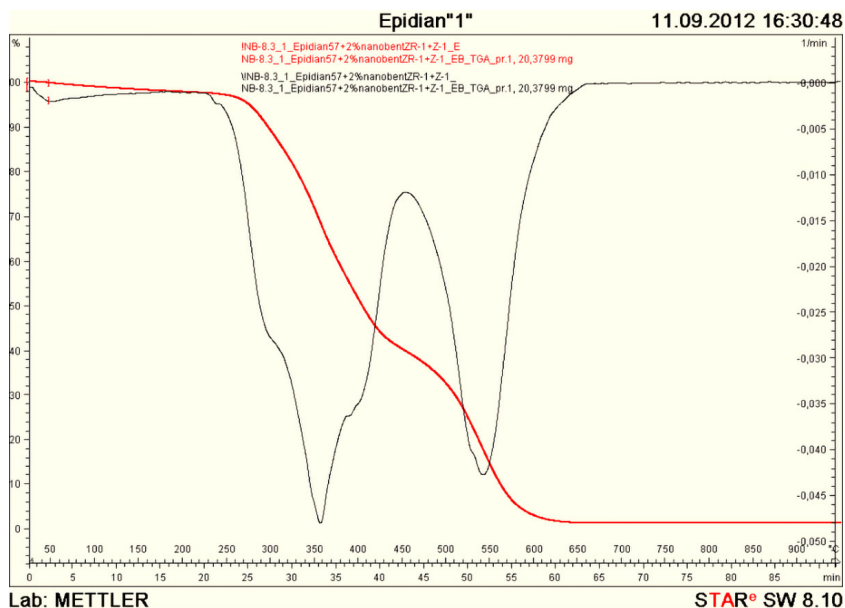
Rys. 4.15. Termogram dla kompozycji niemodyfikowanej Epidian 53



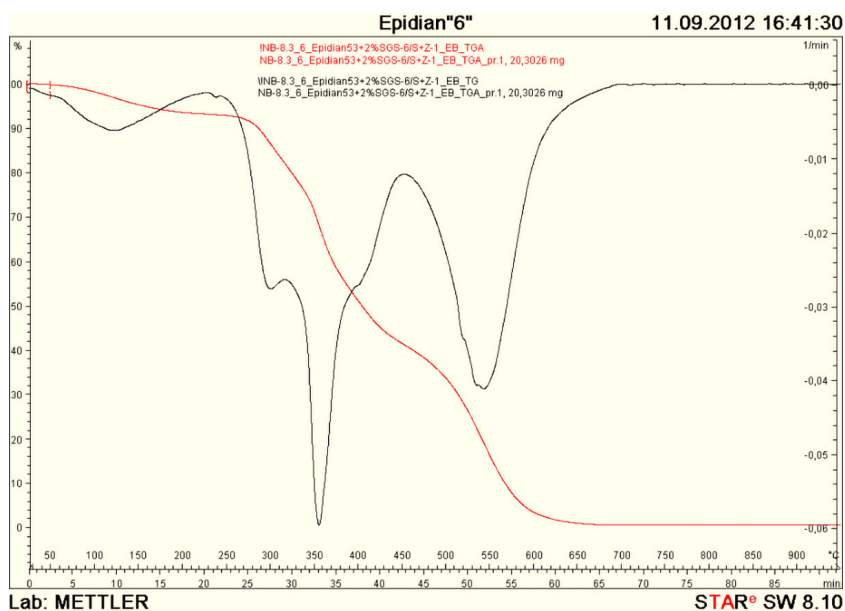
Rys. 4.16. Termogram dla kompozycji niemodyfikowanej Epidian 57



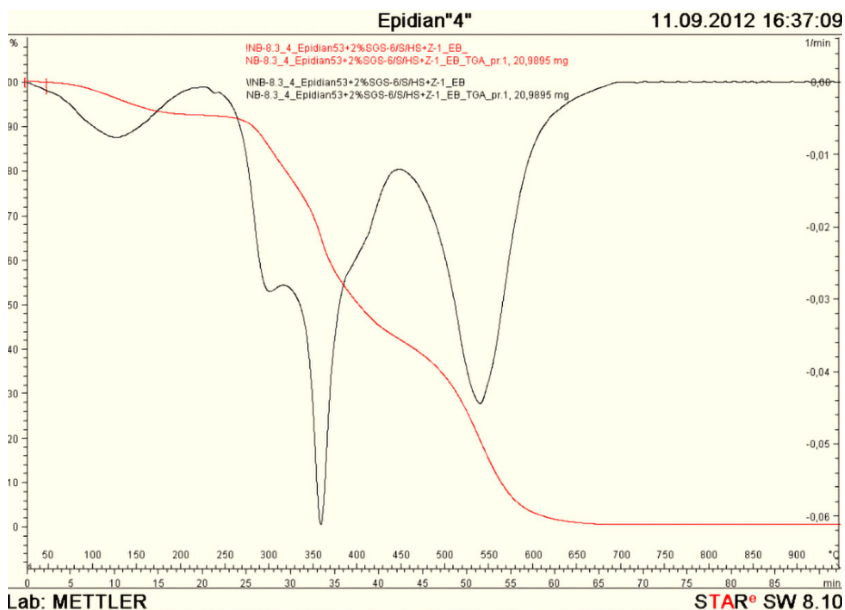
Rys. 4.17. Termogram dla kompozycji Epidian 53 + 2% NanoBent ZR – 1



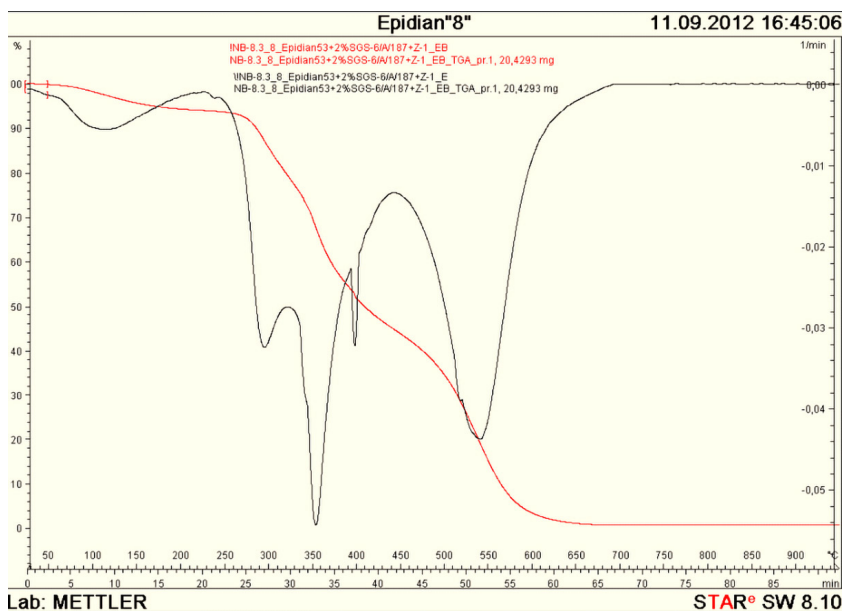
Rys. 4.18. Termogram dla kompozycji Epidian 57 + 2% NanoBent ZR – 1



Rys. 4.19. Termogram dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S



Rys. 4.20. Termogram dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS



Rys. 4.21. Termogram dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

Zestawienie poszczególnych temperatur ubytku masy określone dla badanych kompozycji na podstawie analizy przedstawionych termogramów zaprezentowano w tabeli 4.34.

Tab. 4.34. Zestawienie temperatur wyznaczonych na podstawie analizy termogravimetrycznej dla materiałów wejściowych oraz modyfikowanych tworzyw epoksydowych

Oznaczenie próbek	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{90\%}$ [°C]	Całkowity ubytek masy [%]	$T_{\max 1}$ [°C]	$T_{\max 2}$ [°C]
A	137	277	404	569	99,2	301/359	546
B	286	306	406	574	99,4	356	554
C	163	285	410	568	98,3	300/360	545
D	279	301	408	568	98,5	360	550
E	160	290	408	573	99,1	300/360	542
F	145	285	406	568	99,3	303/362	547
G	175	289	413	569	99,1	300/358	546

Na podstawie powyższych termogramów można zaobserwować, że wszystkie kompozycje charakteryzuje podobny przebieg krzywej termogravimetrycznej o łagodnym spadku w pierwszym etapie, następnie zauważamy gwałtowny wzrost ubytku mas próbek, po czym następuje ponowne wyhamowanie ubytku masy. Podobny przebieg mają również pochodne krzywych termogravimetrycznych charakteryzujące się występowaniem dwóch głównych pików, czyli temperatur, w których obserwujemy najszybszy ubytek masy.

Występowanie kilku pików na krzywej DTG oznacza, że proces degradacji badanych kompozycji przebiega wieloetapowo. Każdy występujący pik oznacza chwilowe przyspieszenie procesu, po czym następuje wyhamowanie i proces przebiega w wolniejszym tempie, co jest charakterystyczne dla wszystkich analizowanych tworzyw epoksydowych.

Na podstawie wyznaczonych w analizie termogravimetrycznej temperatur można zauważyć, że dodatek badanych napełniaczy nie powoduje istotnych zmian temperatury degradacji dla kompozycji przygotowanych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 57. Termogramy mają podobny przebieg, a dodany napełniacz nie wpływa w sposób istotny na zmiany poszczególnych temperatur degradacji.

Analizując wyniki zaprezentowane w tabeli 4.34, można stwierdzić, że dodatek badanych napełniaczy powoduje jednak podwyższenie temperatury degradacji dla wszystkich kompozycji przygotowanych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53, dla temperatury $T_{5\%}$.

W odniesieniu do kompozycji przygotowanych na bazie żywicy Epidian 53 i napełniacza NanoBent ZR-1 zauważalne jest, że wprowadzony do żywicy epoksydowej napełniacz nie wpływa na zmianę kształtu termogramu w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym. Można jednak zauważyć przesunięcie w kierunku wyższych wartości temperatury degradacji odpowiadającej temperaturom 5%, 10% oraz 50% ubytku masy (odpowiednio wzrost o 26°C, 8°C oraz 6°C).

Analizując wpływ trzech rodzajów nanokrzemionki na przebieg termogramów, można zaobserwować, że mają one podobny przebieg, jedynie w przypadku nanokrzemionki SGS-6/S/A 187 pojawia się dodatkowy pik na krzywej DTG, oznaczający kolejne chwilowe przyspieszenie procesu degradacji. Wprowadzone do żywicy epoksydowej trzy rodzaje nanokrzemionki oddziałują korzystnie, przesuwając poszczególne temperatury degradacji w kierunku wyższych wartości (dla temperatur odpowiadających 5%, 10% oraz 50% ubytku masy). Najwyższe wartości temperatur degradacji otrzymujemy dla żywicy modyfikowanej nanokrzemionką SGS-6/S/A 187, dla której oznaczono temperaturę o 38°C wyższą dla temperatury odpowiadającej 5% ubytku masy w porównaniu z temperaturą oznaczoną dla żywicy niemodyfikowanej. W końcowym etapie procesu (temperatura odpowiadająca 90% ubytku masy) następuje wyrównanie temperatur dla wszystkich rodzajów nanokrzemionki.

4.4.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa

W celu określenia wpływu temperatury na właściwości fizyczne modyfikowanych tworzyw epoksydowych przeprowadzono analizę termiczną przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) metodą przepływu ciepła. Badania zostały przeprowadzone w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q2000 TA Instruments.

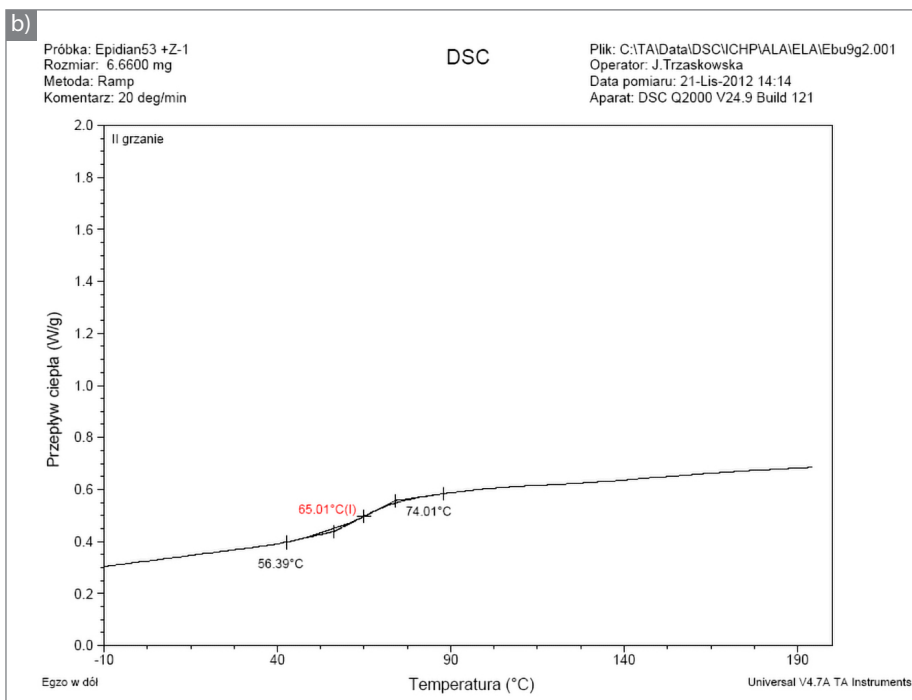
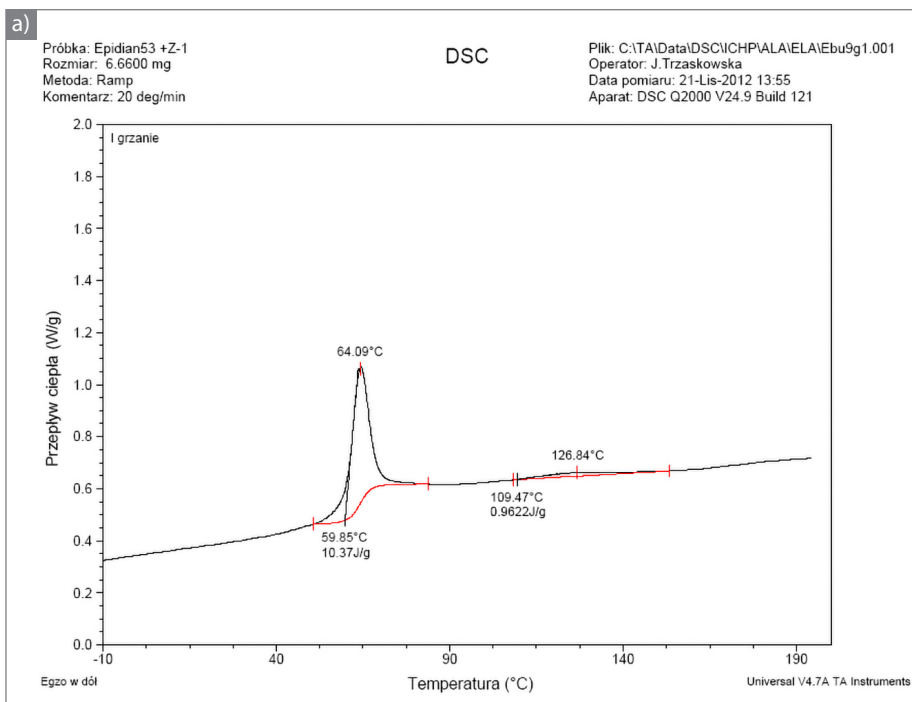
Analiza modyfikowanych tworzyw epoksydowych przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej została przeprowadzona zgodnie z normą PN-EN ISO 11357:2009. Stała celi wynosiła 1,1155. Kalibracja skali temperatury została przeprowadzona za pomocą wzorców indu i adamantanu. Badanie przeprowadzono w atmosferze helu o przepływie 25 ml/min. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od -20°C do +200°C, przy stałej szybkości ogrzewania i chłodzenia 20°C/min.

Wszystkie tworzywa do analizy kalorymetrycznej zostały przygotowane na chemicznej podstawie modyfikowanych klejów epoksydowych, w postaci krążków o średnicy 40 mm i grubości 5 mm, z których zostały pobrane próbki o masie 6–7 mg. Wszystkie kleje utwardzane były utwardzaczem Z-1 (w stosunku masowym 1:10). Zestawienie tworzyw wykorzystywanych w analizie DSC przedstawiono w tabeli 4.35.

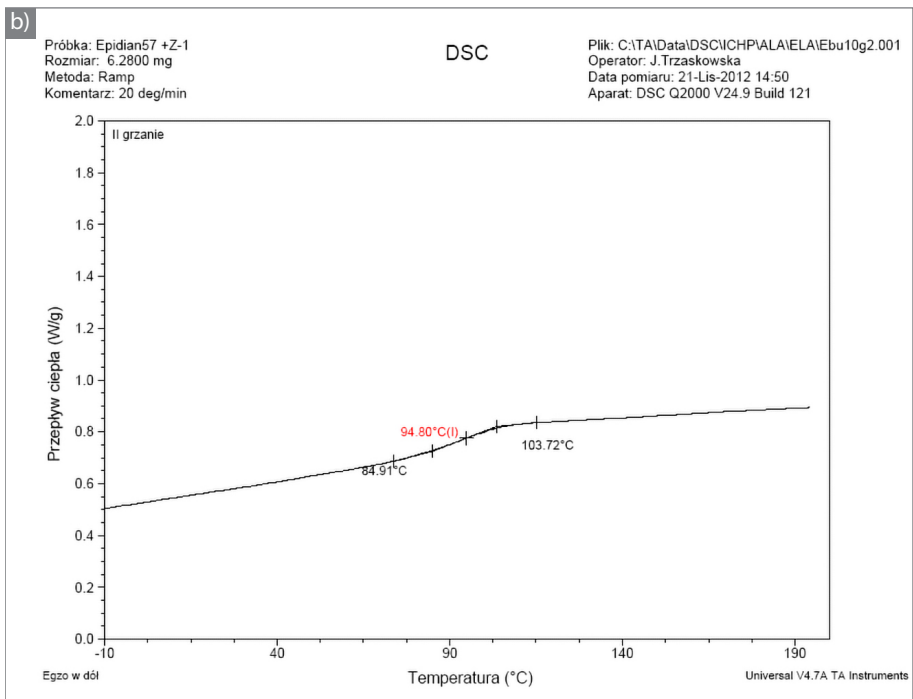
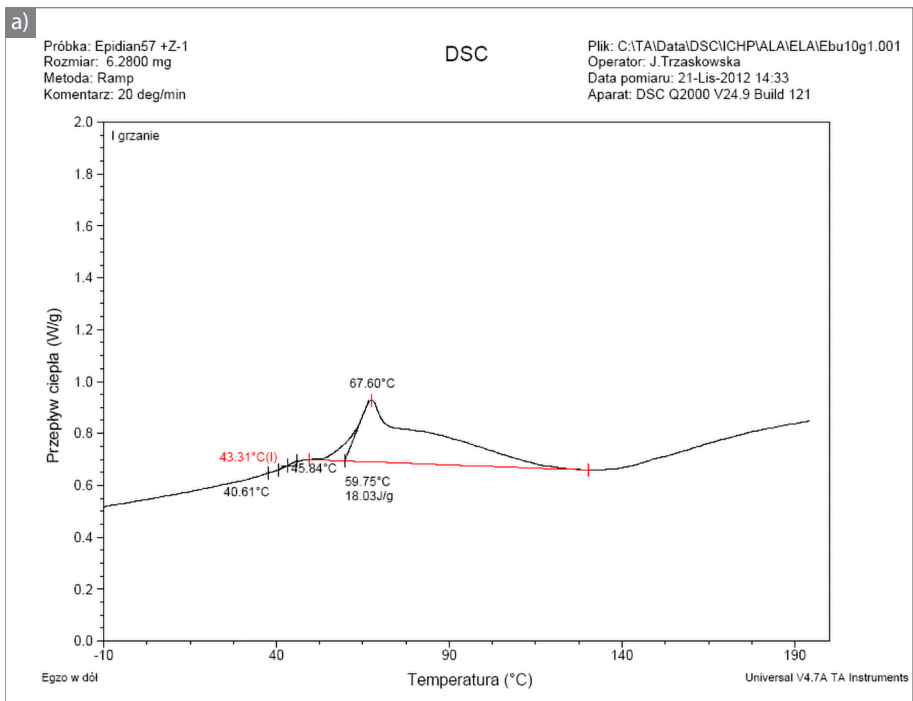
Tab. 4.35. Rodzaje tworzyw epoksydowych wejściowych i modyfikowanych różnymi napelniającami stosowane w badaniach DSC

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

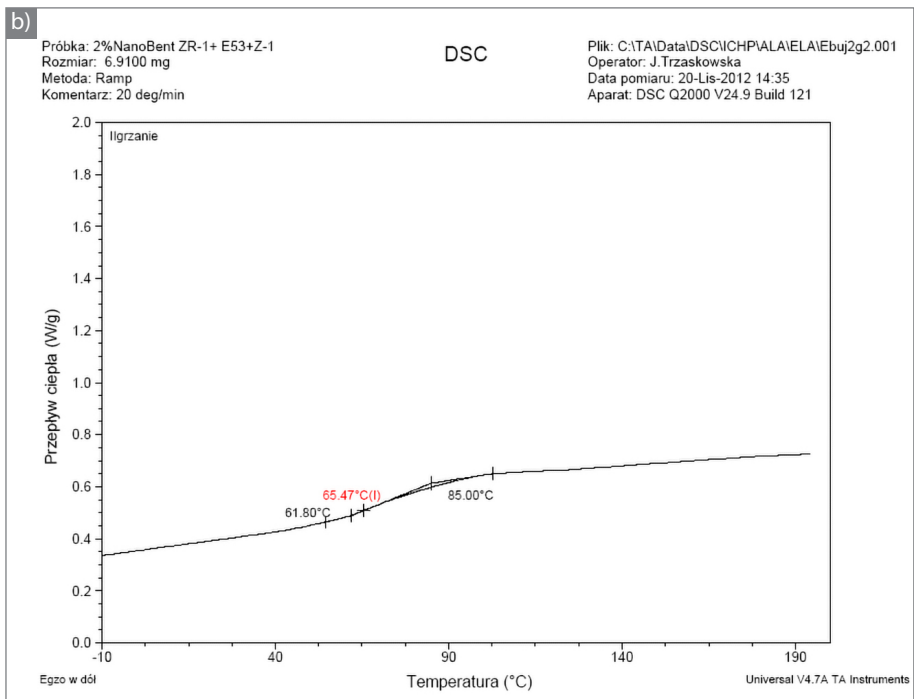
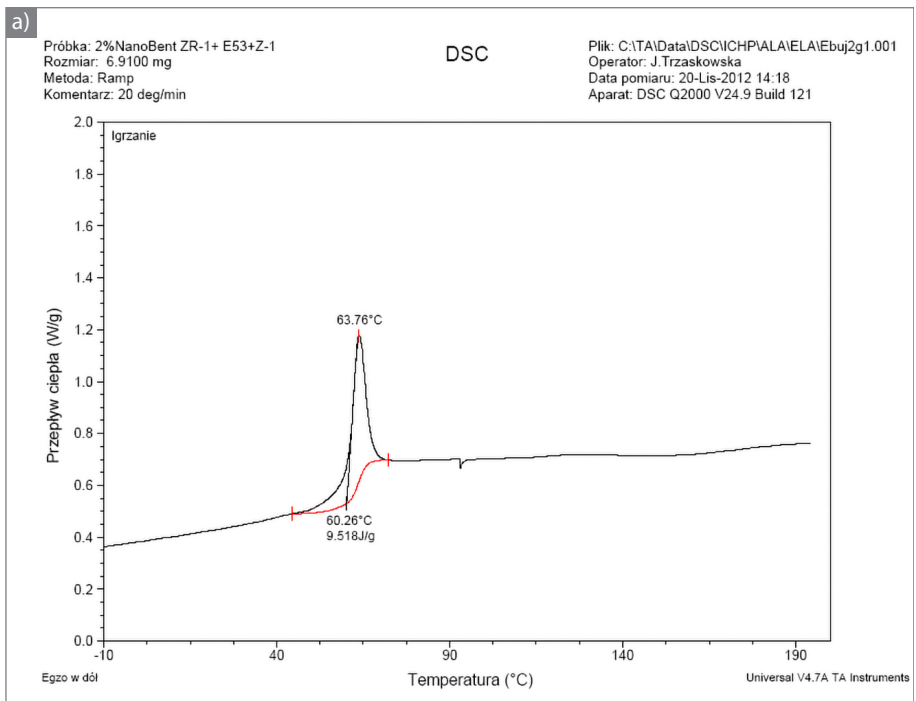
Wykresy skaningowej kalorymetrii różnicowej dla poszczególnych tworzyw epoksydowych zostały zaprezentowane na rysunkach 4.22÷4.28.



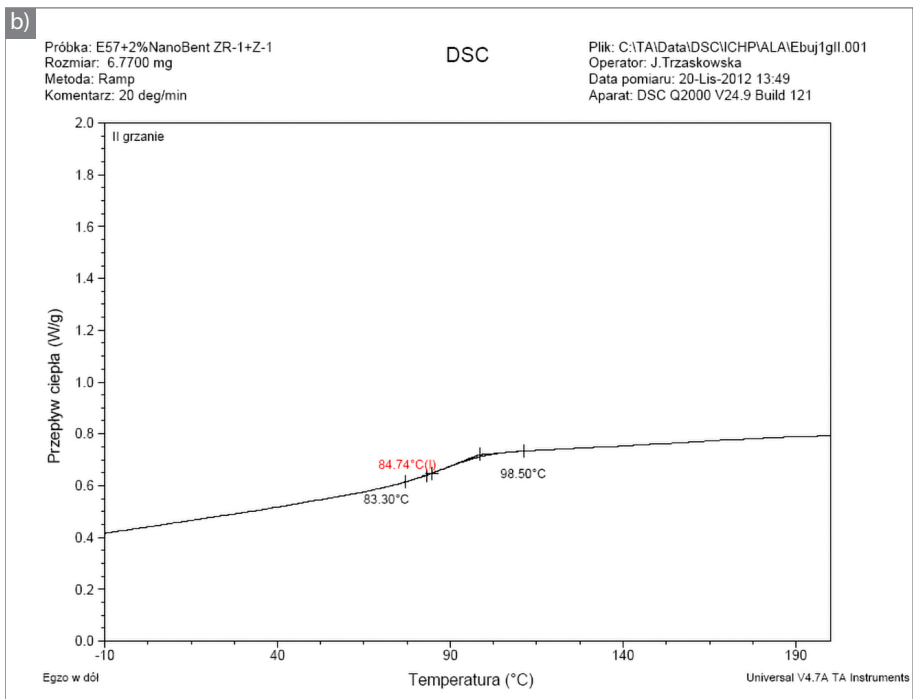
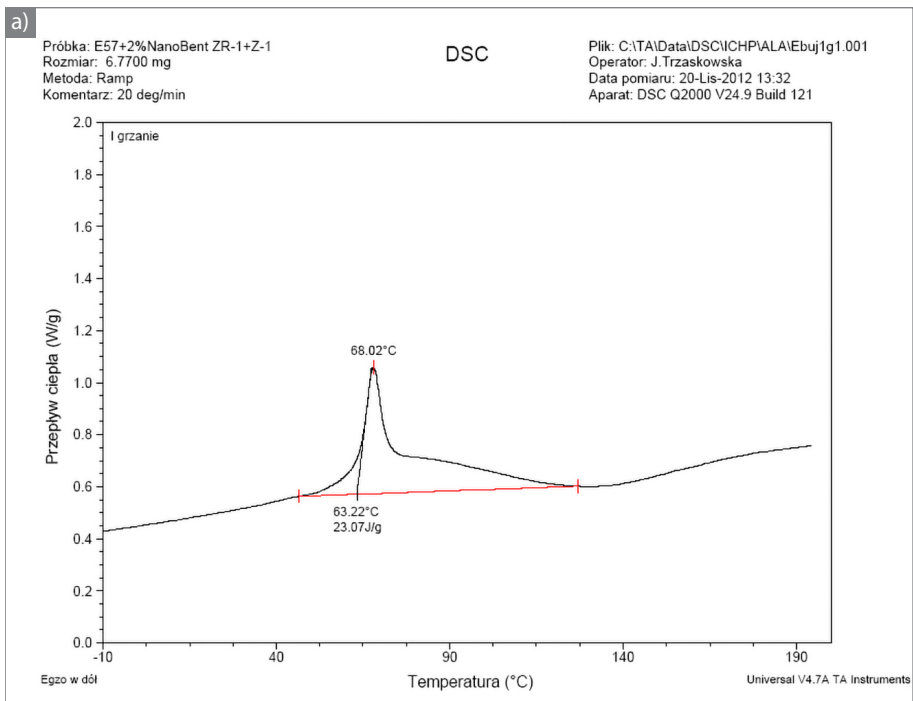
Rys. 4.22. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 53: a) I grzanie, b) II grzanie



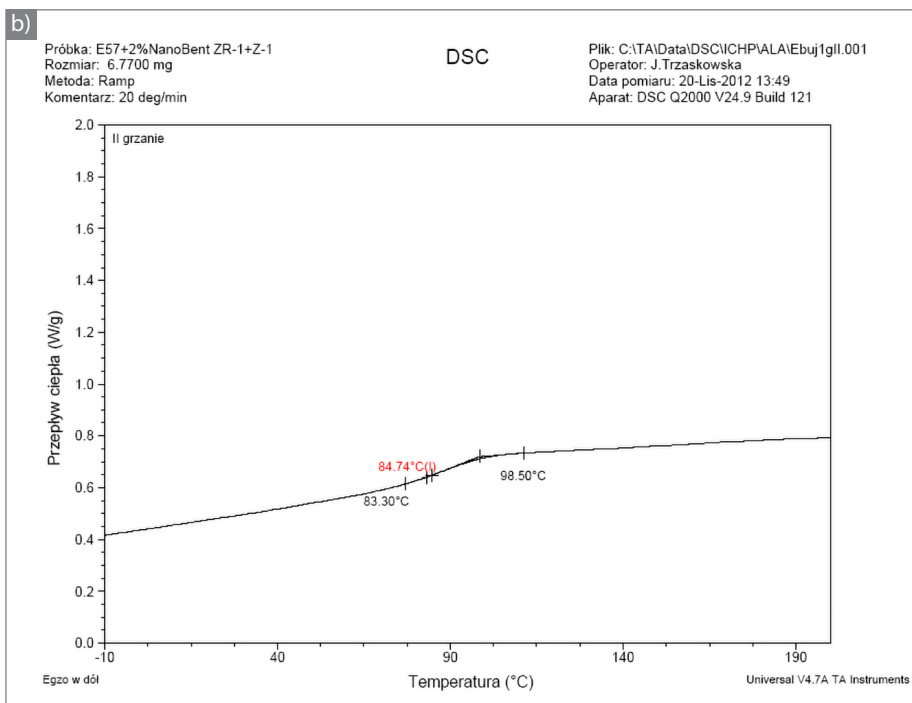
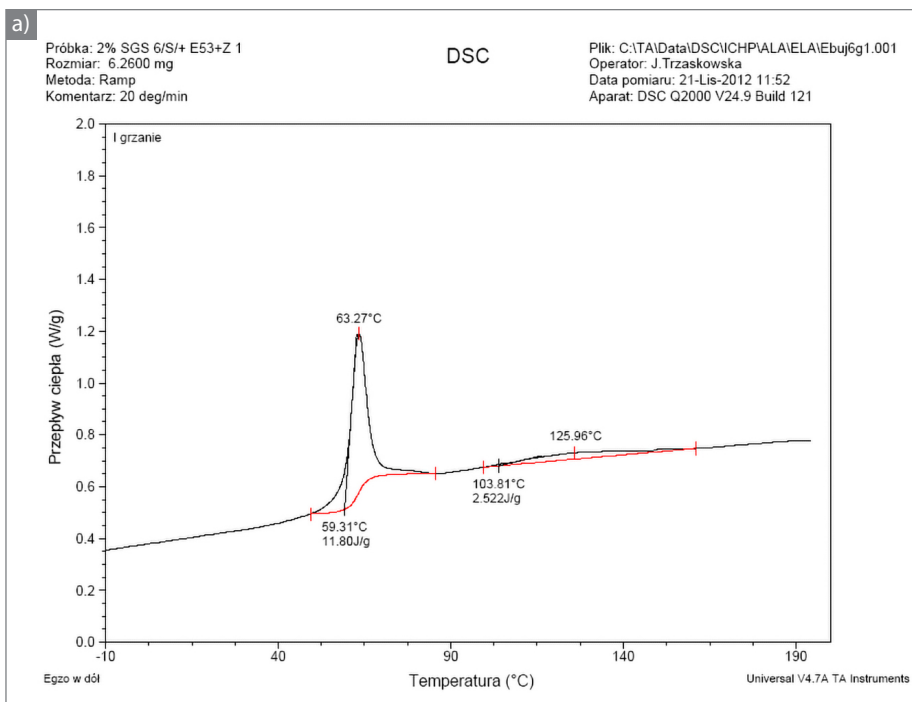
Rys. 4.23. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 57: a) I grzanie, b) II grzanie



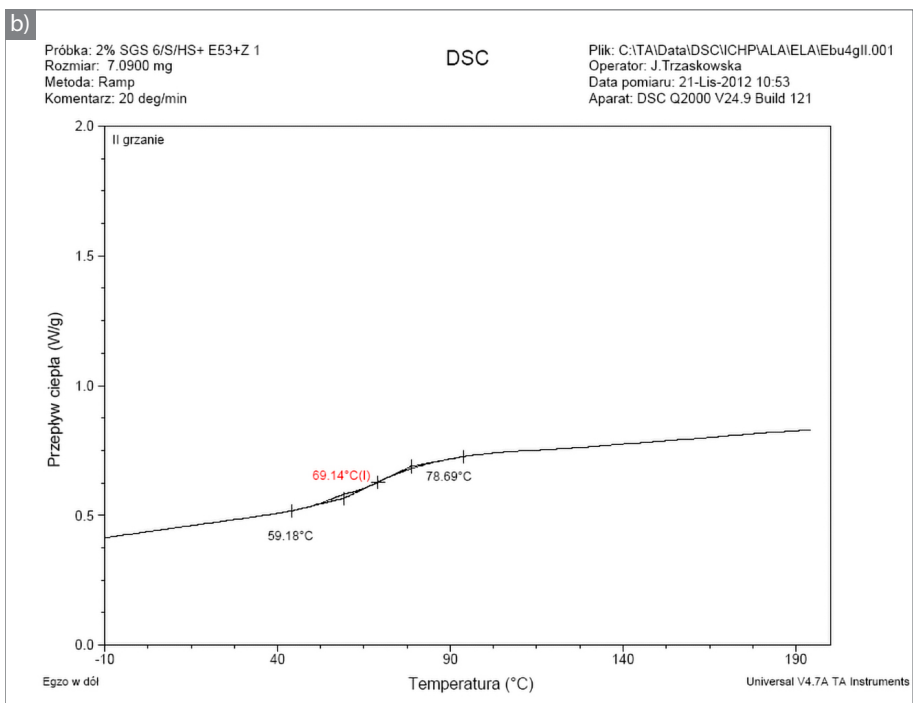
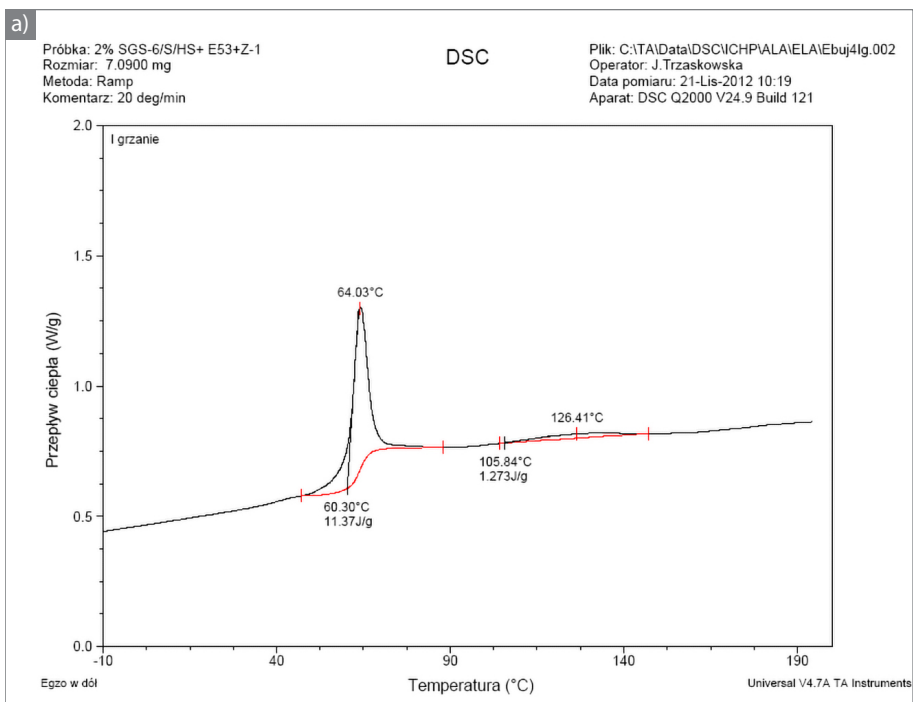
Rys. 4.24. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1: a) Igrzanie, b) II grzanie



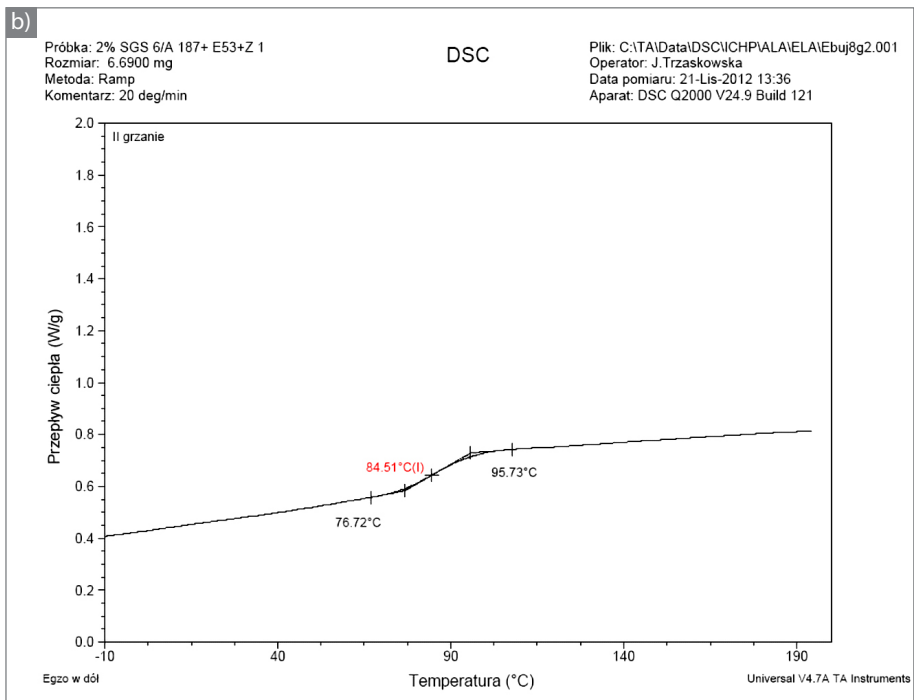
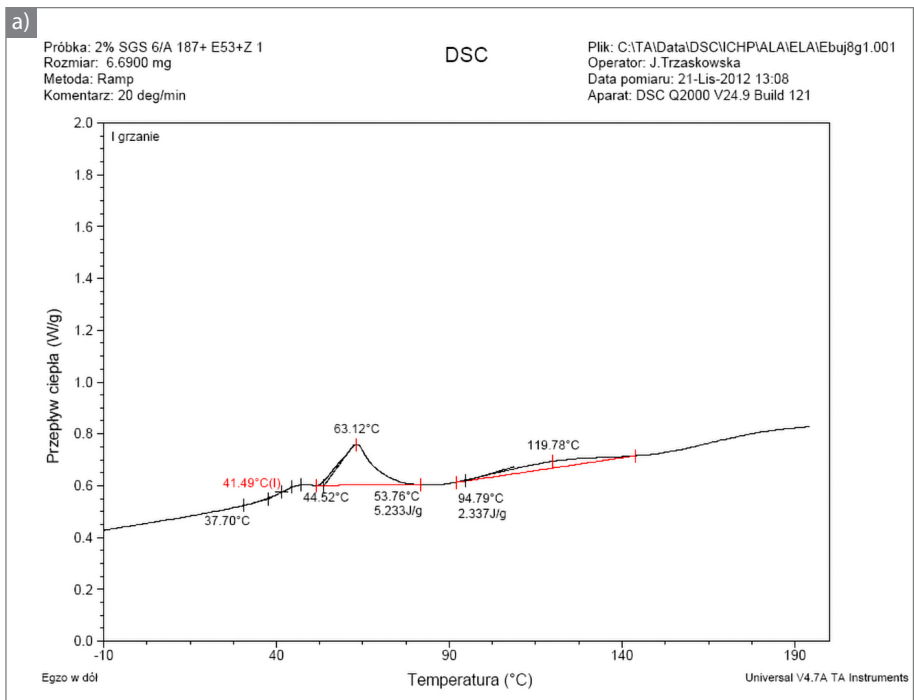
Rys. 4.25. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1: a) I grzanie, b) II grzanie



Rys. 4.26. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S: a) I grzanie, b) II grzanie



Rys. 4.27. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS: a) I grzanie, b) II grzanie



Rys. 4.28. Wykres DSC dla kompozycji Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187: a) I grzanie, b) II grzanie

Czerwona krzywa na wykresach DSC oznacza zakres danego efektu cieplnego. Czarna krzywa obrazuje przebieg pomiaru. I grzanie charakteryzuje efekt mięknięcia, II grzanie charakteryzuje efekt zeszklenia.

Zestawienie poszczególnych temperatur wyznaczonych w badaniach DSC na podstawie wykresów z rysunków 4.22÷4.28 zaprezentowano w tabeli 4.36.

Tab. 4.36. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla poszczególnych tworzyw epoksydowych wyznaczonych w badaniach DSC, gdzie: T_g – temperatura zeszklenia, T_m – temperatura mięknięcia, C_t – ciepło przemiany, T_{max} – temperatura odpowiadająca maksimum piku endotermicznego

Próbki	T_{m1} [°C]	C_{t1} [J/g]	T_{max1} [°C]	T_{m2} [°C]	C_{t2} [J/g]	T_{max2} [°C]	T_g [°C]
A	59,85	10,37	64,09	109,47	0,962	126,84	65,01
B	59,75	18,03	67,60	–	–	–	94,80
C	60,26	9,518	63,76	–	–	–	65,47
D	63,22	23,07	68,02	–	m	–	84,74
E	59,31	11,80	63,27	103,81	2,522	125,96	67,40
F	60,30	11,37	64,03	105,84	1,273	126,41	69,14
G	53,76	5,233	63,12	94,79	2,337	119,78	84,51

W przeprowadzonych badaniach DSC wyznaczono temperatury charakterystyczne dla poszczególnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Temperatura zeszklenia jest jedną z ważniejszych wielkości charakteryzujących właściwości plastyczne tworzyw. Na podstawie zestawienia zaprezentowanego w tabeli 4.36 można zauważyć przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku niższych temperatur (o ok. 10°C) dla tworzywa Epidian 57 modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1 w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym. W przypadku modyfikacji tym napełniaczem dla tworzyw wykonanych na chemicznej podstawie Epidianu 53 nie ma istotnego wpływu napełniacza na wartość temperatury zeszklenia. Istotny jest natomiast wpływ 3 rodzajów nanokrzemionki na temperaturę zeszklenia. Można zaobserwować przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku wyższych temperatur, przy czym najlepszy efekt uzyskujemy w przypadku modyfikacji nanokrzemionką SGS-6/S/A 187 (wzrost temperatury zeszklenia o ok. 19°C).

Jeśli chodzi o temperaturę mięknięcia, to kilkustopniowy wzrost można zauważyć dla tworzywa Epidian 57 modyfikowanego napełniaczem NanoBent ZR-1 w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym.

W przypadku tworzyw na bazie Epidianu 53 widoczne są nieistotne zmiany wartości temperatury mięknienia dla tworzyw modyfikowanych napełniaczami w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym. W przypadku jednego napełniacza (SGS-6/S/A 187) następuje przesunięcie temperatury mięknienia w kierunku niższych temperatur – tym samym uzyskany zostaje wynik odwrotny w porównaniu do temperatury zeszklenia.

Na zaprezentowanych krzywych DSC można wyróżnić odcinki tzw. linii podstawowej, które są przesunięte równolegle do osi temperatury. Oznaczają one przedziały temperatury, w których w próbce nie zachodzą procesy związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. W momencie zajścia reakcji lub przemiany fazowej linia podstawowa przechodzi w pik – część krzywej odchyła się od linii podstawowej, a następnie do niej wraca. Wyróżnia się pik endotermiczny, gdy temperatura badanej próbki jest niższa od wzorcowej, oraz pik egzotermiczny, gdy temperatura badanej próbki wzrasta powyżej próbki wzorcowej. W przypadku pików endotermicznych ciepło musi zostać dostarczone do badanej próbki, w przypadku pików egzotermicznych sytuacja jest odwrotna – ciepło jest odbierane przez układ.

W przypadku wszystkich analizowanych w monografii tworzyw epoksydowych (modyfikowanych i niemodyfikowanych) można zauważyć charakterystyczne piki endotermiczne, czyli związane z dostarczaniem ciepła. Dla tworzyw epoksydowych modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1 występuje jeden charakterystyczny pik endotermiczny w temperaturze ok. 64–68°C świadczący o częściowo krystalicznej strukturze polimeru. Jest on nieznacznie wyższy dla modyfikowanego tworzywa epoksydowego Epidian 57 w porównaniu z tworzywem modyfikowanym Epidian 53. Dla pozostałych tworzyw modyfikowanych 3 rodzajami nanokrzemionki oraz tworzywa niemodyfikowanego Epidian 53 charakterystyczne są dwa piki. Drugi pik, również endotermiczny, powstający w temperaturze ok. 126°C może świadczyć o odparowaniu utwardzacza lub innej substancji. Jego powstanie może być związane z oddziaływaniem wprowadzonego do żywicy epoksydowej napełniacza. Brak przemian egzotermicznych w odniesieniu do wszystkich badanych tworzyw wskazuje, że proces sieciowania badanych tworzyw epoksydowych przebiegł całkowicie.

Istotny jest też kształt pików wskazującego na zachodzenie przemiany. Ostry pik świadczy o tym, że przemiana zachodzi w stałej tem-

peraturze, pik rozmyty charakteryzuje przemianę zachodzącą w pewnym zakresie temperatur. Na podstawie zaprezentowanych powyżej wykresów można zauważyć, że piki ostre charakterystyczne są dla tworzyw wykonanych na podstawie żywicy epoksydowej Epidian 53, niezależnie od rodzaju wprowadzonego napełniacza. Piki rozmyte powstają w przypadku przemian zachodzących dla tworzyw (modyfikowanych i niemodyfikowanych) na bazie Epidianu 57.

4.4.3. Oznaczanie wskaźnika tlenowego

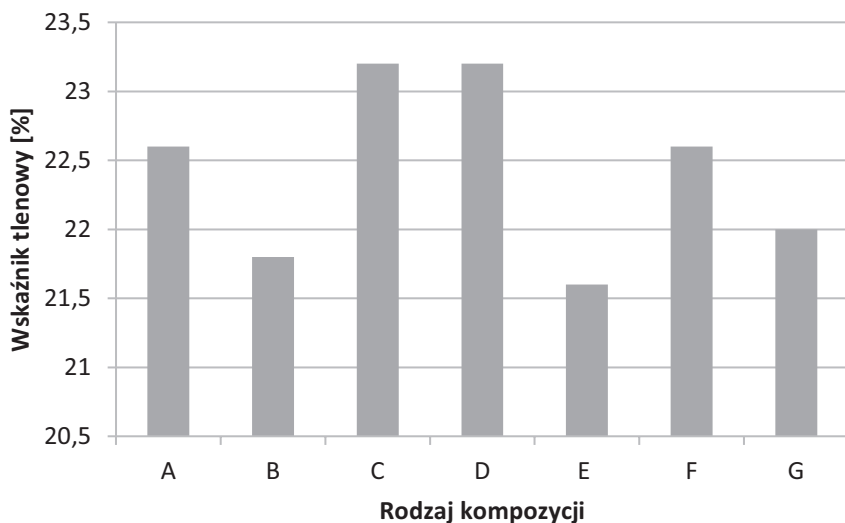
Badania palności modyfikowanych tworzyw epoksydowych zostały przeprowadzone w małej skali (próbki do 30 cm). Do oznaczenia palności materiałów została zastosowana metoda oznaczania wskaźnika tlenowego (OI).

Oznaczanie wskaźnika tlenowego OI (z ang. oxygen index) przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D 2863-97. Badanie wykonano przy użyciu aparatu do oznaczania wskaźnika tlenowego FTA II kalibrowanego na wzorcu metakrylanu metylu. Przepływ gazu (mieszanka tlenu z azotem) w trakcie badania wynosił 18 l/min. Badaniom poddano 10 próbek dla każdego tworzywa (wykaz badanych materiałów zgodnie z tab. 4.37) w kształcie belek o rozmiarach 120 x 10 x 4 mm. Wszystkie badane tworzywa epoksydowe utwardzane były przy zastosowaniu utwardzacza Z-1 (w stosunku masowym 1:10). Ustawione pionowo próbki podpalane były od góry palnikiem, a następnie rozpoczynał się pomiar czasu palenia i długości palącej się próbki. Ogień rozprzestrzeniał się od góry do dołu.

Tab. 4.37. Rodzaje próbek stosowanych w badaniach oznaczania wskaźnika tlenowego (OI) modyfikowanych tworzyw epoksydowych

Oznaczenie próbek	Rodzaj kompozycji
A	Epidian 53
B	Epidian 57
C	Epidian 53 + 2% NanoBent ZR-1
D	Epidian 57 + 2% NanoBent ZR-1
E	Epidian 53 + 2% SGS-6/S
F	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/HS
G	Epidian 53 + 2% SGS-6/S/A 187

Wyniki pomiarów wskaźnika tlenowego dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych zestawiono graficznie na rysunku 4.29.



Rys. 4.29. Zestawienie wartości wskaźnika tlenowego dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych (znaczenie symboli zgodnie z tab. 4.37)

Wskaźnik tlenowy wykorzystywany jest do oceny względnej palności materiałów polimerowych. W zależności od jego wartości materiały klasyfikuje się jako: łatwopalne ($OI < 21$), trudnopalne ($21 \leq OI < 28$) oraz niepalne ($OI \geq 28$). Dla materiałów samogasnących wartość OI wynosi powyżej 26.

Opierając się na wyznaczonych wartościach wskaźnika tlenowego dla modyfikowanych tworzyw epoksydowych, można stwierdzić, że jedynie dodatek napełniacza NanoBent ZR-1 wpływa na nieznaczne podwyższenie wskaźnika tlenowego dla obu badanych klejów – Epidianu 53 oraz Epidianu 57. Jednak w porównaniu z klejem niemodyfikowanym ten wzrost jest nieznaczny, rzędu 2,5% dla Epidianu 53 oraz 6,5% dla Epidianu 57. Wartość wskaźników tlenowych zarówno dla klejów modyfikowanych napełniaczem NanoBent ZR-1, jak i dla klejów niemodyfikowanych klasyfikuje te tworzywa jako trudnopalne.

Analizując próbki zawierające różne rodzaje nanokrzemionki SGS-6/S, można stwierdzić, że dodatek nanokrzemionki hydrofobizowanej nie wpływa na wskaźnik tlenowy, natomiast dodatek krze-

mionki niesfunkcjonalizowanej i z grupami glicydoksy nieznacznie obniża wartość IO w porównaniu z tworzywem niemodyfikowanym.

Podsumowując, można stwierdzić, że tylko napełniacz NanoBent ZR-1 wpływa na podwyższenie wskaźnika tlenowego. Pomimo nieznacznego wzrostu dodatek tego napełniacza może mieć znaczenie przy produkcji elementów, które muszą spełniać surowe wymagania, np. przepisów lotniczych w zakresie palności dla elementów stosowanych w lotnictwie.

Dyskusja wyników i wnioski

Podstawowym celem przeprowadzonych badań oraz analiz było pozyskanie oraz pogłębienie wiedzy mającej istotne znaczenie w procesie projektowania oraz wykonywania połączeń klejowych z wykorzystaniem żywic epoksydowych, które zostały poddane fizycznej modyfikacji przez wprowadzenie napełniaczy w postaci krzemianów warstwowych oraz nanokrzemionki sferycznej. Badania doświadczalne obejmowały ocenę właściwości mechanicznych, cieplnych, adhezyjnych, badania struktury, a także palności i miały na celu zweryfikowanie postawionych hipotez badawczych.

Przedstawione w monografii wyniki badań jednoznacznie pokazują, jak zmieniają się właściwości cieplne, mechaniczne i adhezyjne modyfikowanych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia klejów epoksydowych w porównaniu z klejami niemodyfikowanymi. Ze względu na stosowane różne żywice epoksydowe (różniące się lepkością) oraz różne napełniacze (różniące się kształtem, rozmiarem oraz sposobem otrzymywania) oddziaływanie ich na określone właściwości ma inny charakter.

Jednocześnie stwierdzono, że wybrane napełniacze o dużym stopniu rozdrobnienia wpływają korzystnie na wytrzymałość statyczną klejowych połączeń metali w podwyższonych temperaturach, a także powodują przesunięcie wartości wskaźnika tlenowego w kierunku wyższych wartości, charakteryzującego modyfikowane tworzywa epoksydowe w aspekcie palności. Ponadto przeprowadzone prace badawcze dotyczyły nie tylko zakresu określonego w hipotezach, ale również zostały rozszerzone o właściwości pośrednio związane z modyfikacją klejów epoksydowych, tj. właściwości adhezyjne istotne w technologii klejenia, a także badania struktury.

Przeprowadzone prace badawcze oraz analiza wyników nie pozwalają na wybranie jednego uniwersalnego napełniacza oraz jednego kleju, który oddziaływałby korzystnie na wszystkie badane właściwości modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Jednak przyjmując za kryterium określone właściwości (np. wytrzymałość połączeń klejowych w podwyższonych temperaturach, temperaturę degradacji tworzywa itp.), można wybrać odpowiednio zmodyfikowany klej, który zapewni nam uzyskanie pożądaných właściwości.

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych oraz przeprowadzonych analiz modyfikowanych klejów epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia sformułowano następujące wnioski:

- W modyfikacji klejów epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia, w kontekście podniesienia wytrzymałości połączeń klejowych eksploatowanych w podwyższonych temperaturach, istotną rolę odgrywa rodzaj zastosowanego napełniacza, a zwłaszcza jego kształt i rozmiar. Modyfikacja kleju Epidian 57 napełniaczem NanoBent ZR-1 wpływa na wzrost wytrzymałości jednozakładkowych połączeń klejowych badanych w podwyższonych temperaturach w porównaniu z klejem niemodyfikowanym Epidian 57. Zarówno w przypadku klejów mieszanych mechanicznie, jak i ultradźwiękowo połączenia badane w 60°C odznaczają się ok. czterdziestoprocentowym wzrostem wytrzymałości w porównaniu z klejem niemodyfikowanym, bez względu na technologię mieszania. Połączenia badane w 80°C odznaczają się prawie dwukrotnym wzrostem wytrzymałości w przypadku mieszania mechanicznego oraz prawie trzykrotnym wzrostem wytrzymałości w przypadku mieszania ultradźwiękowego w porównaniu z klejem niemodyfikowanym;
- W kontekście podniesienia wytrzymałości połączeń klejowych eksploatowanych w podwyższonych temperaturach sposób mieszania nie wpływa istotnie na wzrost wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na chemicznej podstawie żywic epoksydowych Epidian 53 oraz Epidian 57;
- Modyfikacja klejów epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia wpływa na zmianę właściwości mechanicznych określonych przez moduł Younga oraz udarność. Dodatek napełniacza NanoBent ZR-1 wpływa na obniżenie udarnośći oraz

nieznacznie na wartości modułu Younga (dla tworzyw dotwardzanych). Wprowadzenie 2% napełniaczy sferycznych do żywic epoksydowych powoduje wzrost udurowienia analizowanych tworzyw;

- Właściwości adhezyjne modyfikowanych tworzyw epoksydowych, określone przez wartość swobodnej energii powierzchniowej, istotnie zależą od rodzaju wprowadzonego do żywicy napełniacza. Wprowadzony do żywicy Epidian 57 napełniacz NanoBent ZR-1 wpływa na wzrost wartości SEP, a także zwiększenie oddziaływań polarnych. Podobny efekt uzyskujemy, wprowadzając krzemionkę sferyczną SGS-6/S/A 187 do żywicy Epidian 53;
- Wszystkie stosowane w badaniach napełniacze, niezależnie od rodzaju stosowanej żywicy, wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów, które przyczyniają się do powstania niejednorodnej struktury tworzywa. Wskazuje to na konieczność prowadzenia dalszych prac nad doskonaleniem sposobów mieszania analizowanych kompozycji;
- Modyfikacja wszystkich analizowanych klejów epoksydowych napełniaczem NanoBent ZR-1 wpływa na zwiększenie wartości indeksu tlenowego, charakteryzującego modyfikowane tworzywa epoksydowe w aspekcie palności;
- W kontekście właściwości cieplnych wyższymi temperaturami degradacji (zwłaszcza w pierwszym etapie rozkładu) oraz temperaturą zeszklenia charakteryzuje się niemodyfikowany klej Epidian 57, jednak jego modyfikacja napełniaczem w postaci krzemianu warstwowego NanoBent ZR-1 nie wpływa korzystnie na zmianę temperatur degradacji oraz temperatury zeszklenia. Przesunięcie w kierunku wyższych wartości temperatury degradacji oraz temperatury zeszklenia obserwujemy w przypadku modyfikacji żywicy epoksydowej Epidian 53 wszystkimi analizowanymi napełniaczami.

Wnioski oraz ustalenia wynikające z przeprowadzonych badań wykazują potrzebę intensyfikacji prac badawczych, zwłaszcza w obszarze modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami w postaci krzemianów warstwowych, w aspekcie stosowania ich w połączeniach klejowych, a także w kierunku określenia wpływu różnych zawartości napełniacza na określone właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych. Ciekawym kierunkiem badań mogą być również prace nad technologią mieszania, mającą na celu powstanie kompozycji niezawierających

aglomeratów, co może przyczynić się do poprawy określonych właściwości. Modyfikowane napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia żywice epoksydowe stanowią ciągle niedostatecznie poznany obszar badań wymagający dalszych eksploracji oraz analiz.

Podsumowanie

Modyfikacja żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia powoduje istotne zmiany właściwości w aspekcie stosowania ich w połączeniach klejowych. Określenie zakresu zmian spowodowanych dodatkiem napełniaczy jest istotne, ponieważ mogą one decydować o zastosowaniu modyfikowanej kompozycji w nowym wyrobie. Otrzymanie pożądaných właściwości stanowi ważne kryterium w aspekcie bezpieczeństwa oraz jakości. Kompozycja, która zapewnia uzyskanie wysokiej wytrzymałości połączenia klejowego, może charakteryzować się niską odpornością cieplną albo być łatwopalna. Niektóre wyroby, np. stosowane w lotnictwie, poza spełnieniem wymogów funkcjonalnych czy użytkowych muszą spełniać wymagania bardzo rygorystycznych przepisów, np. lotniczych. Dlatego tak istotne jest określenie wielu właściwości dla nowych materiałów, zwłaszcza jeśli mają one spełniać wymagania w zakresie bezpieczeństwa.

Analizowane w monografii modyfikowane żywice epoksydowe, ze względu na uzyskanie wysokiej wytrzymałości w podwyższonych temperaturach, a także podwyższenie wskaźnika tlenowego charakteryzującego tworzywa epoksydowe w aspekcie palności (która stanowi podstawowe kryterium bezpieczeństwa w lotnictwie), mogą być stosowane w wyrobach lotniczych do klejenia elementów samolotów i śmigłowców. Warto zwrócić zwłaszcza uwagę na bardzo istotny wzrost wytrzymałości połączeń klejowych modyfikowanych żywic epoksydowych w temperaturach (60–80)°C. W przypadku klejów epoksydowych to bardzo ważny zakres. Przedstawione w monografii modyfikowane kleje epoksydowe napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia z powodzeniem mogą być wdrażane w zakładach produkcyjnych.

Literatura

1. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V., *Nanocomposites Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
2. Anasiewicz K., Kuczmaszewski J., *Effect of Abrasive Waterjet Peening Surface Treatment of Steel Plates on the Strength of Single-lap Adhesive Joints*, „Advances in Science and Technology Research Journal” 2017, vol. 11, nr 3, s. 270–276.
3. Anasiewicz K., Kuczmaszewski J., *Pozorny moduł Younga klejów epoksydowych w połączeniu klejowym metali*, „Przegląd Spawalnictwa” 2016, t. 88, nr 9, s. 131–134.
4. Beluch W., *Analiza wrażliwości i optymalizacja ewolucyjna układów mechanicznych z pęknięciami*, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska w Gliwicach, Gliwice 2000.
5. Bhattacharya S. N., Musa R. Kamal M. R., Gupta R. K., *Polimeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Hanser Gardner Publications, Munich 2008.
6. Bieliński M., *Dozowanie w przetwórstwie tworzyw polimerowych*, „Polimery” 2004, t. 49, nr 4, s. 275–282.
7. Biruk-Urban K., Kuczmaszewski J., *Badania wytrzymałości połączeń klejowych w podwyższonej temperaturze po modyfikacji żywicy epoksydowej montmorylonitem*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2012, t. 5, nr 149, s. 414–417.
8. Biuk-Urban K., Kuczmaszewski J., *Modyfikacja klejów epoksydowych w spekcie ich właściwości cieplnych*, „Technologia i Automatyzacja Montażu” 2013, nr 2, s. 31–34.
9. Bodaszewski W. (red.), *Wytrzymałość materiałów. Badania doświadczalne*, Bel Studio, Warszawa 2011.
10. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P., *Żywice epoksydowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
11. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
12. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
13. Cagle C. V., *Kleje i klejenie*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
14. Chibowski E., Gonzalez-Caballero F., *Interpretation of Contact Angle Hysteresis*, „Journal of Adhesion Science and Technology” 1993, t. 7, nr 11, s. 1195–120
15. Choi Y. Y., Lee S. H., Ryu S. H., *Effect of Silane Functionalization of Montmorillonite on Epoxy/Montmorillonite Nanocomposite*, „Polymer Bulletin” 2009, t. 63, nr 1, s. 47–55.

16. Chun B. C., Cho T. K., Chong M. H., Chung Y. C., Martin D. C., Chen J., Park J. S., *Microstructure and Mechanical Properties of Polyurethane/ Nylon/ Montmorillonite Nanocomposite*, „Fibers and Polymers 2007, t. 8, nr 43, s. 43–49.
17. Chun B. C., Cho T. K., Chong M. H., Chung, Y. Chen C. J., Martin D. C., Cieslinski R. C., *Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Melt Mixing*, „Journal of Applied Polymer Science” 2007, t. 106, nr 712, s. 712–721.
18. Crompton T. R., *Polymer Reference Book*, Rapra Technology Limited, Shawbury 2006.
19. Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P., *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1987.
20. Domińczuk J., Krawczuk A., Kuczmazewski J., *Energia powierzchniowa wybranych klejów epoksydowych*, „Technologia i Automatyzacja Montażu” 2016, nr 2, s. 47–52.
21. Domińczuk J., *Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych*, „Postępy Nauki i Techniki” 2010, nr 9, s. 28–37.
22. Domińczuk J., *Wpływ wybranych czynników konstrukcyjnych i technologicznych na wytrzymałość połączeń klejowych*, „Postępy Nauki i Techniki” 2011, nr 10, s. 14–26.
23. Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J., *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach wielkocząsteczkowych. Cz. I. Polimery z surowców odnawialnych i nanokompozyty polimerowe*, „Polimery” 2009, nr 10, s. 611–625.
24. Gaddikeri K., Rao M. S., *Co-Curing Technique for Integrally Stiffened Shells, a INCCOM-1, First ISAMPE National Conference on Composites*, ISAMPE, Thiruvananthapuram, India 2002.
25. Galina H., *Fizykochemia polimerów*, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
26. Gałęski A. (red.), *Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych. Foresight technologiczny z zakresie materiałów polimerowych*, koordyn. Czaplicka-Kolarz K., Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź 2008.
27. Gibson R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*, McGraw-Hill Int., New York 1994.
28. Gilman J. W., Kashiwagi T., Lomakin S., Giannelis E., Manias E., Lichtenhan J., Jones P., *Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.
29. Gilman J., Kashiwagi T., Brown J. E. T., Lomakin S., *Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites*, Proceedings of 43rd International SAMPE Symposium, 1998, s. 1053–1066.

30. Godzimirski J., Komorek A., *Trwałość zmęczeniowa połączeń klejowych*, „Przegląd Spawalnictwa” 2008, nr 8, s. 38–43.
31. Godzimirski J., Kozakiewicz J., Łunarski J., Zielecki W., *Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1997.
32. Godzimirski J., *Lotnicze materiały konstrukcyjne*, Wydawnictwo Wojskowej Akademii Technicznej, Warszawa 2008.
33. Godzimirski J., *Problemy klejenia konstrukcyjnego*, „Technologia i Automatyzacja Montażu” 2009, nr 1, s. 25–31.
34. Godzimirski J., *Tworzywa adhezyjne: zastosowanie w naprawach sprzętu technicznego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
35. Godzimirski J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
36. Godzimirski J., *Wytrzymałość połączeń klejowych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2010.
37. Golewski G. L., *Współczynnik intensywności naprężeń jako podstawowy parametr oceny odporności na pękanie kompozytów betonowych*, „Drogownictwo” 2010, nr 1, s. 31–35.
38. Gołębiewski J., *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości*, „Przemysł Chemiczny” 2004, t. 83, nr 1, s. 15–20.
39. Gruin I., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
40. Huczko A., *Fulereny i nanorurki*, „Academia” 2006, nr 2, nr 6, s. 16–19.
41. Huczko A., *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Wyd. BEL Studio, Warszawa 2004.
42. Jastrzębska M., *Effect of Nanofiller NanoBent® ZW1 on Mechanical Properties of Composites Containing Glass Reinforced Polyster Waste*, „Kompozyty (Composites)” 2011, t. 2, nr 11, s. 111–113.
43. Jeziórska R., *Wpływ nanokrzemionki na strukturę i właściwości poliolefin*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2011, t. 3, nr 17, s. 161–166.
44. Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H., *Palność materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
45. Kłonica M., *Modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych (PP-H i PE 300) ozonem*, „Postępy Nauki i Techniki” 2011, nr 8, s. 29–36.
46. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Badania porównawcze stanu energetycznego warstwy wierzchniej stopów aluminium po obróbce frezowaniem*, „Mechanik” 2015, nr 8–9, s. 654–662.
47. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Badania porównawcze stanu energetycznego warstwy wierzchniej stopu AZ91HP po obróbce ścierniej i frezowaniu*, „Mechanik” 2015, 8–9, s. 212–216.

48. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Badania porównawcze wytrzymałości na ścinanie klejowych połączeń zakładkowych stali 316L po „szokach termicznych”*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2015, nr 2, s. 37–42.
49. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Badania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych po ozonowaniu*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2018.
50. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Determining the Value of Surface Free Energy on the Basis of the Contact Angle*, “Advances in Science and Technology Research Journal” 2017, t. 11, nr 1, s. 66–74.
51. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Ozonowanie, jako efektywna i ekologiczna metoda kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów polimerowych. Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji*, Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, Opole 2012.
52. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Modification of 316L Steel Surface in Ozone Atmosphere*, „New Trends In Production Engineering” 2018, t. 1, nr 1, s. 695–701.
53. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Modification of Ti6Al4V Titanium Alloy Surface Layer in the Ozone Atmosphere*, „Materials” 2019, t. 12, nr 2113.
54. Kłonica M., Kuczmaszewski J., *Wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej dla stali 316L po ozonowaniu*, „Mechanik” 2016, nr 11, s. 1606–1607.
55. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Kwiatkowski M.P., Ozonek J., *Polyamide 6 surface layer following ozone treatment*, „International Journal of Adhesion and Adhesives” 2016, t. 64, s. 179–187.
56. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Samborski S., *Effect of Notch on Impact Resistance of the Epidian 57/Z1 Epoxy Material After “Thermal Shock”*, „Solid State Phenomena” 2016, t. 240, s. 161–167.
57. Kuczmaszewski J., Anasiewicz K., *Wpływ grubości warstwy kleju na sztywność spoiny w połączeniu doczołowym metal-metal*, „Technologia i Automatyzacja Montażu” 2017, nr 3, s. 46–48.
58. Kuczmaszewski J., Kłonica M., Pieško P., Zagórski I., *Klejenie w technologii szybkiego prototypowania*, „Mechanik” 2015, nr 12, s. 117–120.
59. Koo J. H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York 2006.
60. Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, „Kompozyty” 2004, nr 4, s. 3–16.
61. Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
62. Kruse T., Koerwien T., Meer T., Geistbeck M., *Certification by Means of Disbond Arrest Features and Results (EU-FP7 Project BOPACS)*, 2018.
63. Kryszczyński W. i in., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach. Cz. II. Statystyka matematyczna*, PWN, Warszawa 1999.

64. Krzemińska S., Rzymiski W. M., *Wpływ glinokrzemianów warstwowych na właściwości barierowe kauczuku butylowego*, „Polimery” 2012, nr 57, s. 7–8.
65. Kuczmaszewski J., Kłonica M., *Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej stopów aluminium i magnezu. Obróbka skrawaniem stopów aluminium i magnezu*, Politechnika Lubelska, Lublin 2015, s. 117–146.
66. Kuczmaszewski J., Rudawska A., *Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej blach ocynkowanych zanurzeniowo i elektrolitycznie*, „Technologia i Automatyzacja Montażu” 2001, nr 2, s. 47–52.
67. Kuczmaszewski J., *Czynniki niepewności prognozy wytrzymałości klejowych połączeń metali*, „Przegląd Spawalnictwa” 2008, nr 8, s. 22–26.
68. Kuczmaszewski J., *Fundamentals of Metal-Metal Adhesive Joint Design*, Lublin University of Technology: Polish Academy of Sciences, Lublin 2006.
69. Kuczmaszewski J., *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1995.
70. Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
71. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J., *Zastosowanie procesu ozonowania do modyfikacji właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu PA6*, [w:] *Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, vol. 59. III Kongres Inżynierii Środowiska, Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. Tom 2, J. Ozonek, A. Pawłowski (red.), Lublin 2009, s. 71–80.
72. Lagashetty A., Venkataraman A., *Polymer Nanocomposites*, „Resonance” 2005, t. 10, nr 7, s. 49–57.
73. Lepot N., Van Bael M. K., Van Den Rul H., Peeters R., Mullens J., Franco D., *Nanoparticles of gamma-Al₂O₃ as perspective fillers of thermoplastic polymers improving their barrier properties*, „Polimery” 2006, t. 51, nr 9, s. 662–664.
74. Leszczyńska A., Pielichowski K., *Otrzymywanie i badanie właściwości nanokompozytów polioksymetylen (pom)/organofilizowany montmorylonit (OMMT)*, „Kompozyty” 2008, nr 4, s. 338–343.
75. Li, J., *High Performance Epoxy Resin Nanocomposites Containing Both Organic Montmorillonite and Castor Oil-polyurethane*, „Polymer Bulletin” 2006, nr 56, s. 377–384.
76. *Materiały informacyjne firmy Sarzyna*, <https://sarzynachemical.pl/> (dostęp: 05.04.2024).
77. McCarthy S. A., *Dynamic Contact Angle Analysis and its Application to Paste PVC Product*, „Polimery” 1998, nr 43, s. 314–319.
78. Mir Mohammad Alavi Nikjea, Mohammad Reza Khanmohammadia, Amir Bagheri Garmarudia And Moslem Haghshenasb, *Nanosilica Reinforced*

- Epoxy Floor Coating Composites: Preparation and Thermophysical Characterization*, „Current Chemistry Letters” 2012, nr 1, s. 13–20.
79. Mirski Z., Piękowski J., Piwowarczyk T., *Badania właściwości warstwy wierzchniej węglików spiekanych przygotowanych do procesu klejenia*, „Przegląd Spawalnictwa” 2007, nr 5, s. 12–16.
80. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Historia klejenia – od prehistorii do dzisiaj*, „Przegląd Spawalnictwa” 2008, nr 8, s. 3–11.
81. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości*, „Przegląd Spawalnictwa” 2008, nr 8, s. 12–21.
82. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Gałęski A., Piórkowska E., *Influence of Compatibilizer Type, Polypropylene Molecular Weight and Blending Sequence on Montmorillonite Exfoliation in Nanocomposites*, „Polimery” 2004, t. 49, nr 1, s. 52–55.
83. Moretti L., Olivier P., Castani B., Bernhart G.: *Experimental Study and In-situ FBG Monitoring of Process-induced Strains During Autoclave Co-curing, Co-bonding and Secondary Bonding of Composite Laminates*, “Composites Applied Science and Manufacturing” 2021, t. 142, 106224
84. Mossety-Leszczak B., *Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe jako matryce kompozytów i nanokompozytów*, „Polimery” 2012, t. 57, nr 3, s. 183–191.
85. Neimitz A., *Mechanika pękania*, Wydawnictwa PWN Naukowe, Warszawa 1998.
86. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*, „Techniczne Wyroby Włókiennicze” 2008, R. 16, nr 3/4, s. 67–74.
87. Oleksy M., Budzik G., Heneczkowski M., Markowski T., *Kompozyty żywicy poliuretanowych z dodatkiem Nanobentów®*, „Polimery” 2010, t. 55, nr 3, s. 194–200.
88. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H., *Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity*, „Polimery” 2006, nr 11–12, s. 799–808.
89. Oleksy M., Oliwa R., Heneczkowski M., Mossety-Leszczak B., Galina H., Budzik G., *Kompozyty żywicy epoksydowej z modyfikowanymi bentonitami dla potrzeb przemysłu lotniczego*, „Polimery” 2012, t. 57, nr 3, s. 228–235.
90. Oleksy M., *Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent. Cz. I. Otrzymywanie i właściwości nanokompozytów polimerowych zawierających krajowe nanonapełniacze*, „Polimery” 2012, t. 57, nr 3, s. 212–220.
91. Olewnik-Kruszkowska E., Nowaczyk J., Kadac K., *Effect of Ozone Exposure on Thermal and Structural Properties of Polylactide Based Composites*, „Polymer Testing” 2016, nr 56, s. 299–307.
92. Packham D. E., *Handbook of Adhesion*, Second Edition, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex 2005.

93. Park S. J., Seo M. K., *Interface Science and Composites*, t. 18, Elsevier, Netherlands 2011.
94. Pięłowski J., Kiersnowski A., Dołęga J., *Otrzymywanie, struktura oraz właściwości użytkowe nanokompozytów z warstwowych glinokrzemianów i poli(ϵ -kapolaktonu)*, „Polimery” 2006, t. 51, nr 10, s. 704–715.
95. Pilawka R., *Kleje epoksydowe z nanonapełniaczami*, „Kompozyty” 2007, nr 4, s. 218–221.
96. Porębska M., Skorupa A., *Połączenia spójnościowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
97. Przygocki W., Włochowicz A., *Fulereny i nanorurki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
98. Przygocki W., Włochowicz A., *Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
99. Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990.
100. Raport Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie z wykonania usługi badawczej „Opracowanie metodyki oraz badania właściwości cieplnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych”, Nr tematu: 722227/NB-8/2012.
101. Ramirez G., Francis M., Silveira N., Arbelo M., Donadon M., Sales R., Shiino M. Y., Resende H., Garpelli F., *Structural Behavior of Co-bonded Composite Structures Subject to Mode I and Mode II Fatigue Induced Delamination*, 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Brazil 2017.
102. Renart J., Costa J., Sarrado C., Budhe S., Turon A., Rodríguez-Bellido A., *Mode I Fatigue Behaviour and Fracture of Adhesively-bonded fibre-reinforced Polymer (FRP) Composite Joints for Structural Repairs*, [w:] „Fatigue and Fracture of Adhesively-Bonded Composite Joints”, A. P. Vassilopoulos (red.), Woodhead Publishing, 2015, s. 121–147.
103. Rośkowicz M., *Statyczna trwałość czasowa połączeń klejowych*, „Przegląd Spawalnictwa” 2008, nr 8, s. 31–37.
104. Rudawska A., Czarnota M., *Wpływ operacji odłuszczenia na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej oraz wytrzymałość połączeń klejowych blach miedzianych*, „Postępy Nauki i Techniki” 2011, nr 8, s. 137–147.
105. Rudawska A., Jacniacka E., *Analysis of Determining Surface Free Energy Uncertainty with the Owens-Wendt method*, „International Journal of Adhesion and Adhesives” 2009, nr 29, s. 451–457.
106. Rudawska A., Kuczmaszewski J., *Badania porównawcze efektów modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia dla wybranych utwardzaczy*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2012, t. 5, nr 149, s. 501–504.
107. Rudawska A., Kuczmaszewski J., *Klejenie blach ocynkowanych*, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.

108. Rudawska A., *Swobodna energia powierzchniowa i struktura geometryczna powierzchni wybranych kompozytów epoksydowych*, „Polimery” 2008, t. 53, nr 6, s. 452–456.
109. Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2013.
110. Sikora R. (red.), *Przetwórstwo tworzyw polimerowych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
111. Spychaj T., Spychaj S., *Farby i kleje wodorozcieńczalne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
112. Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W., *Nanocomposites in context*, „Composites Science and Technology” 2005, nr 65, s. 491–516.
113. Thostenson E. T., Ren Z. F., Chou T.-W., *Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review* „Composites Science and Technology” 2001, nr 61, s. 1899–1912.
114. Winnicki T., *Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1978.
115. *World Wide Design Handbook*, P. Reis, S. Grundmüller (red.), Loctite, München 1998.
116. Yudhanto A., Alfano M., Lubineau G., *Surface Preparation Strategies in Secondary Bonded Thermoset-based Composite Materials: A Review*, „Composites Part A: Applied Science and Manufacturing” 2021, t. 147, 106443.
117. Zanjani J. S. M., Baran I., *Co-Bonded Hybrid Thermoplastic-Thermoset Composite Interphase: Process-Microstructure-Property Correlation*, „Materials” 2021, t. 14 nr 2, s. 291.
118. Zawada-Michałowska M., Kuczmaszewski J., *Quality of Samples in Adhesive Joint Testing*, „Advances in Science and Technology Research Journal” 2020, t. 14, nr 3, s. 182–191.
119. Żenkiewicz M., Stepczyńska M., Karasiewicz T., Moraczewski K., Rytlewski P., *Metody badań i oceny niektórych właściwości tworzyw polimerowych i metali*, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz 2012.
120. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
121. Żenkiewicz M., *Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych*, „Polimery” 2007, t. 52, nr 10, s. 760–767.
122. Żenkiewicz M., *New Method of Analysis of the Surface Free Energy of Polymeric Materials Calculated with Owens-Wendt and Neumann methods*, „Polimery” 2006, nr 51, s. 584–587.
123. Żenkiewicz M., *Tworzywa wielkocząsteczkowe: polimeryzacja – właściwości – badania*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2002.
124. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.

Normy

125. ASTM D 2863-97 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle- Like Combustion of Plastics (Oxygen Index).
126. PN EN ISO 179:2010 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy’ego.
127. PN-81/C-89029: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy’ego.
128. PN-85/C-89050: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Izoda.
129. PN-EN 10025:2007 Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych.
130. PN-EN 2243-1:2006E Lotnictwo i kosmonautyka – Materiały niemetalowe – Kleje konstrukcyjne – Metoda badania – Część 1: Ścinanie pojedynczej zakładki.
131. PN-EN ISO 11357:2009. Tworzywa sztuczne – Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).
132. PN-EN ISO 527:1997 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.

