Charakterystyka fotoutwardzalnych żywic akrylowych do zastosowań w przemyśle drzewnym

Magdalena Jurczyk-Kowalska[1), *)], Magdalena Płocińska[1)], Emilia Choińska[1)], Andrzej Zagórski[1)]

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.5.4

Streszczenie: Fotoutwardzalne polimery na bazie żywic akrylowych stanowią szeroką grupę materiałów o złożonej budowie chemicznej. Z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (IR) scharakteryzowano żywice pochodzące od trzech czołowych producentów materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle drzewnym: AkzoNobel, Klumpp oraz Kneho-Lacke. W otrzymanych widmach stwierdzono obecność pasm charakterystycznych zarówno dla struktury akrylanów, jak i epoksydów. Analiza mikrostruktury pozwoliła na stwierdzenie obecności w strukturze badanych żywic znacznej ilości napełniaczy. Wykazano, że żywica firmy AkzoNobel, charakteryzująca się najmniejszą lepkością, stabilnością termiczną oraz najsłabszymi właściwościami adhezyjnymi i twardością, zawiera najwięcej cząstek napełniaczy. Natomiast żywica firmy Klumpp wykazywała najmniejszą podatność na zmienne warunki sieciowania, co przejawiało się jej najlepszymi właściwościami adhezyjnymi. Stwierdzono też, że na właściwości termiczne i mechaniczne żywic w większym stopniu wpływa budowa chemiczna niż ilość zastosowanych napełniaczy.

Słowa kluczowe: polimery akrylowe, właściwości termiczne, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, lepkość, utwardzanie promieniowaniem UV.

Characteristics of photocurable acrylic resins for use in wood industry

Abstract: The UV light cured polymeric materials, based on acrylic monomers, constitute a wide group of products with a complex chemical structure. The resins obtained from three leading manufacturers of polymeric materials used in wood industry: AkzoNobel, Klumpp and Kneho-Lacke were investigated. The chemical structure of the resins was characterized by infrared spectroscopy (IR). The obtained spectra revealed the presence of absorption bands which are characteristic for the structure of acrylates as well as epoxides. The analysis of microstructure indicated the presence of significant amounts of fillers in the structure of tested resins. Our study showed that the AkzoNobel resin, characterized by the lowest viscosity, thermal stability, adhesion properties and hardness, contained the most amount of filler particles. The Klumpp resin was least susceptible to changes in the crosslinking conditions and showed the best adhesive properties. It was found, that the chemical structure influences the thermal and mechanical properties of the resins to a larger extent than the filler content.

Keywords: acrylic polymers, thermal properties, scanning electron microscopy SEM, viscosity, UV-curing.

Polimery i kopolimery akrylowe są szeroko wykorzystywane w przemyśle jako farby, lakiery, powłoki, środki adhezyjne, spoiwa oraz masy szpachlowe [1–3]. Żywice akrylowe są używane również w medycynie jako wypełnienia stomatologiczne i cementy kostne [4–6]. Dzięki szybko przebiegającym procesom sieciowania są szeroko stosowane także w procesie otrzymywania kompozytów i związków adhezyjnych [7, 8]. W wielu gałęziach przemysłu żywice na bazie monomerów akrylowych są zaliczane do wyrobów malarsko-lakierniczych, występujących w postaci półpłynnych roztworów o dużej lepkości, używanych do wyrównywania powierzchni elementów. Są to mieszaniny kopolimerów, monomerów, napełniaczy w postaci cząstek stałych, pigmentów oraz rozpuszczalników. Dzięki takiemu składowi, a zwłaszcza udziałowi napełniaczy, charakteryzują się niewielkim skurczem polimeryzacyjnym, małą porowatością oraz podatnością na obróbkę ścierną. Proces utwardzania tych materiałów może być realizowany różnorodnymi technikami, zależnie od zastosowania. Utwardzanie jest wynikiem odparowania rozpuszczalnika, samoutleniania lub polimeryzacji tlenowej. Najczęściej jednak w celu utwardzania polimerowych materiałów powło-

[1)] Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

[*)] Autor do korespondencji:
e-mail: Magdalena.Jurczyk@pw.edu.pl

kowych wykorzystuje się reakcje chemiczne, w wyniku których uzyskuje się strukturę przestrzennie usieciowaną [9–11]. W warunkach przemysłowych bardzo ważna jest szybkość przebiegu reakcji sieciowania warstw polimerowych. Sieciowanie zachodzące pod wpływem promieniowania UV o długości fali 230–380 nm w ciągu ułamków sekund powoduje utwardzenie powierzchniowe materiału polimerowego, co umożliwia prowadzenie dalszych procesów obróbki, natychmiast po nałożeniu warstwy polimeru [8].

Przemysł drzewny jest ważnym odbiorcą mas polimerowych i produktów powłokowych na bazie akrylanów utwardzanych UV [9, 11]. W swoim składzie zawierają one inicjatory sieciowania aktywowane promieniowaniem UV. W celu uzyskania lepszych właściwości mechanicznych powłoki dodatkowo stosuje się substancje sieciujące [10]. Utwardzane promieniowaniem UV polimery akrylowe w postaci mas szpachlowych są wykorzystywane w warunkach przemysłowych do naprawy wadliwych powierzchni drewnianych. Dobór właściwego polimeru do tych aplikacji jest bardzo trudny, gdyż właściwości takich materiałów nie są opisane w dostępnych publikacjach. Materiały polimerowe tego typu muszą wykazywać szereg właściwości użytkowych niezbędnych do skutecznego procesu naprawy wadliwych powierzchni, a po utwardzeniu nie ograniczać możliwości przeprowadzenia procesów wykończeniowych, w tym obróbki mechanicznej, lakierowania, barwienia drewna. Wykorzystanie mas polimerowych w produkcji elementów drewnianych umożliwia ich duża lepkość, zapewniająca dokładne wypełnienie ubytku i ograniczająca wypływanie masy z miejsca naprawy podczas procesów technologicznych. Ważne, aby wykorzystywane masy polimerowe charakteryzowały się dostateczną adhezją do naprawianej powierzchni.

Celem przedstawionej pracy była ocena właściwości polimerów na bazie fotoutwardzalnych kopolimerów akrylowych stosowanych w przemyśle drzewnym do wypełniania ubytków. Badane materiały są wykorzystywane do naprawy lameli z drewna liściastego o grubości ok. 3 mm używanej w produkcji trójwarstwowej deski kompozytowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Opis badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Przygotowanie próbek do badań

Badania lepkości dynamicznej prowadzono przy użyciu mas szpachlowych bez dodatku utwardzacza, nakładanych między dwie płytki urządzenia pomiarowego.

Próbki do badań metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i analizy termograwimetrycznej (TGA) wytwarzano zgodnie z zaleceniami producentów. Do 50 g żywicy K oraz KL dodawano 1,5 g (3 % mas.) utwardzacza, a do żywicy AN – 2,5 g (5 % mas.). Składniki mieszano ręcznie w ciągu 2 min. Tak przygotowaną masę nanoszono na powierzchnię teflonową i utwardzano 2 min za pomocą lampy UV.

Do badań DSC wykonano również próbki utwardzane na powietrzu bez udziału promieniowania UV oraz utwardzane w ciągu 1 min z zastosowaniem promieniowania UV.

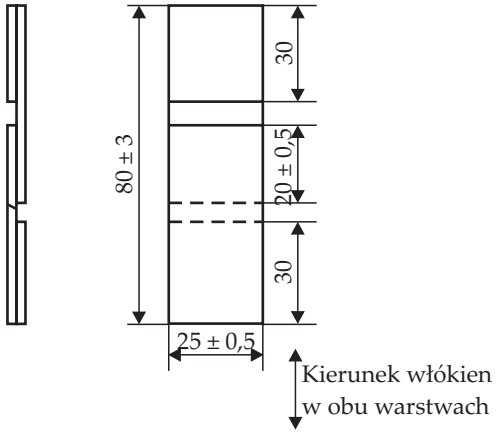
Do obserwacji mikroskopowych oraz badań twardości wytwarzano próbki w postaci walców o średnicy 30 mm i wysokości 15 mm, które utwardzano za pomocą promieniowania UV przez 2 min.

Zgłady do obserwacji mikroskopowych wykonano przy użyciu szlifierko-polerki automatycznej Saphir 550 firmy ATM (Niemcy). Próbki szlifowano papierem ściernym o gradacji #20–1200 oraz polerowano na tarczach jedwabnych z zastosowaniem diamentowych past polerskich o gradacji 3 μm i 1 μm, do uzyskania gładkich powierzchni. Kruche przełomy próbek uzyskano po chłodzeniu ich przez 5 min w ciekłym azocie.

T a b e l a 1. Badane materiały
T a b l e 1. Tested materials

Symbol	Podstawowy skład	Utwardzacz	Producent
K	propylidynometanol, etoksylowane estry z kwasem akrylowym, diakrylan heksano-1,6-diylu (HDDA), żywica akrylowa, epoksydowany diakrylan bisfenolu A	4-hydroksy-4-metylopentan-2-on, nadtlenek cykloheksanonu	Klumpp
AN	akrylan 2-fenoksyetylowy, akrylan poliestrowy, kwas akrylowy, 2,2-bis(hydroksymetylo)-1,3-propanodiol, chlorek kobaltu, kwas neodekanowy	nadtlenek ketonu metylowo-etylowego, nadtlenek wodoru, butanon	AkzoNobel
KL	gliceryna, propoksylowane estry z kwasem akrylowym, etoksylowany dimetyloakrylan bisfenolu A, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon, tlenek fenylobis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfanu	4-hydroksy-4-metylopentan-2-on, nadtlenek cykloheksanonu	Kneho-Lacke

Próbki do oceny wytrzymałości połączeń klejowych z zastosowaniem badanych żywic wykonano zgodnie z normą PN-ISO 6237 (rys. 1) [12]. Płytki z drewna dębowego o wymiarach 30 × 25 mm oraz 50 × 25 mm wycinano z tej samej lameli dębowej o grubości 3 mm. Na odpylone powierzchnie nakładano pędzlem żywice z dodatkiem utwardzacza, następnie łączono klejone powierzchnie i zaciskano próbki uchwytami. Wykonane złącza klejowe miały wymiary 20 × 30 mm. Próbki sieciowane na wolnym powietrzu badano po upływie 14 dni od wykonania złącz klejowych.



Rys. 1. Wymiary próbek do badań wytrzymałości na ścinanie [12]

Fig. 1. Dimension of test specimens for shear strength tests [12]

Metodyka badań

– W badaniach lepkości dynamicznej wykorzystano reometr Ares firmy TA Instruments (USA). Zastosowano układ płytka-płytka o średnicy 20 mm i szerokości szczeliny między płytkami 2 mm. Lepkość oznaczano w temperaturze pokojowej (25 °C) w funkcji szybkości ścinania z zakresu 0–100 s^{-1}. Próbki utwardzano za pomocą ręcznej lampy UV Labino PH135-UV z filtrem szklanym przepuszczającym światło typu UV-A o szczytowej długości fali 365 nm.

– Analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono z zastosowaniem aparatu DSC Q1000 firmy TA Instruments (USA). Próbki o masie 10 ± 1 mg ogrzewano w atmosferze argonu w zakresie temperatury 0–200 °C, z szybkością 10 °C/min.

– Badania termograwimetryczne TGA prowadzono przy użyciu aparatu Q500 firmy TA Instruments (USA). Próbki o masie 15 ± 1 mg ogrzewano w zakresie od temperatury pokojowej do 800 °C z szybkością 20 °C/min w atmosferze azotu.

– Budowę chemiczną badano na podstawie widm w podczerwieni, rejestrowanych za pomocą spektrofotometru Nicolet 6700 firmy Thermo Electron Corporation (USA), metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR, ang. *attenuated total reflection*). Każdą próbkę skanowano 64 razy z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie liczb falowych 400–4000 cm^{-1}. W badaniach użyto kryształ diamentowy o głębokości penetracji promienia 1,7 mikronów.

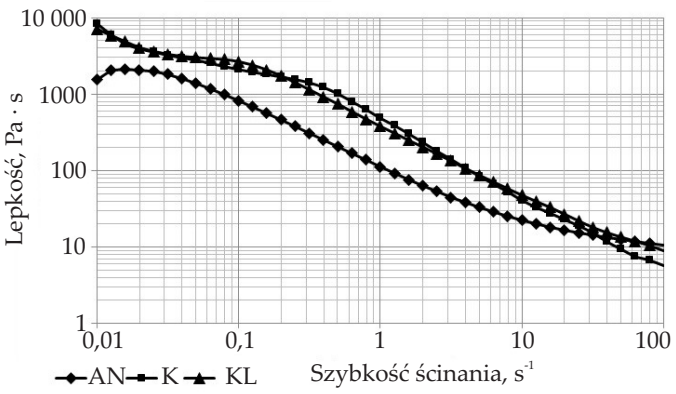
– Próbki obserwowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) napylano warstwą złota, w wysokopróżniowej napylarce firmy Gattan (USA): czas napylania 3 min, napięcie 10 kV. Obserwacje struktury materiałów prowadzono przy użyciu mikroskopu SEM SU800 Hitachi (Japonia), w zakresie powiększeń 300–3500×, przy napięciu przyspieszającym elektronów 5–15 kV w celu zmniejszenia obszaru wzbudzenia w badanym materiale i tym samym poprawy rozdzielczości. W obserwacjach posłużono się detektorem BSE i SE, ujawniającym wielkość i kształt cząstek napełniaczy.

– Twardość materiałów oceniano metodą Brinella zgodnie z normą EN 1534. Badania wykonywano za pomocą twardościomierza Rockwell-Brinell typ KP 15002P na próbkach walcowych o średnicy 30 mm i wysokości min. 15 mm. Wgłębnik w kształcie kulki ze stali hartowanej o średnicy 10 mm przykładano w odległości co najmniej 10 mm od krawędzi próbki i pozostałych wgnieceń. Stosowano obciążenia o wartości nominalnej równej 250 kG (2452 N) w ciągu 35 s. Odcisk barwiono za pomocą kalki, po odciążeniu mierzono szerokość powstałego odcisku za pomocą przyrządu optycznego z miarką o dokładności ± 0,2 mm. Wykonano po 3 odciski w odniesieniu do każdego rodzaju materiału.

– Statyczną próbę rozciągania połączeń klejowych wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej ZWICK 500 firmy ZwickRoell (Niemcy). Próbki rozciągano z prędkością 5 mm/min.

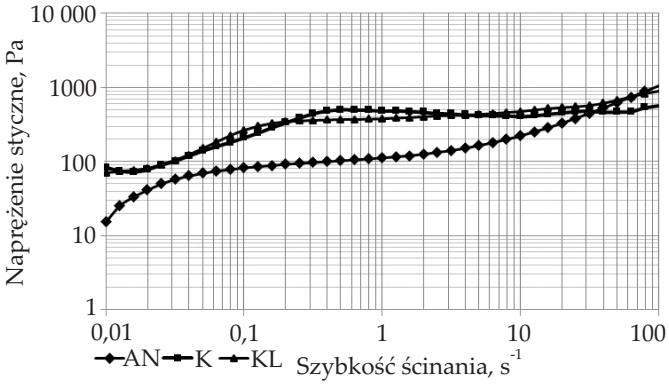
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 2 przedstawia zależność lepkości od szybkości ścinania trzech typów żywic akrylowych. Lepkość tego typu materiałów zależy od rodzaju oligomerów i ich ciężarów cząsteczkowych, zawartości rozpuszczalników i dodatków oraz rodzaju i wymiarów cząstek napełniaczy [5–7, 11]. Stwierdzono wyraźne różnice właściwości



Rys. 2. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania w temp. 25 °C

Fig. 2. Viscosity *vs.* shear rate curves of the resins measured at 25 °C



Rys. 3. Zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania w temp. 25 °C

Fig. 3. Tangential stress *vs*. shear rate curves of the resins measured at 25 °C

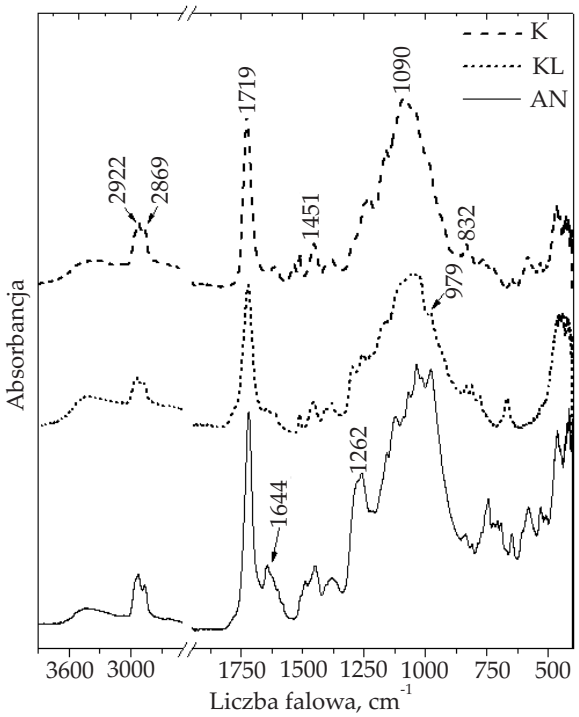
reologicznych badanych próbek. Wszystkie oceniane materiały zachowywały się jak ciecze pseudoplastyczne, w miarę zwiększania szybkości ścinania lepkość materiału się zmniejszała [11, 13].

W wyniku odkształcania łańcuchy monomerów przyjmują ułożenie uporządkowane, co skutkuje zmniejszaniem oporów tarcia i przejawia się zmniejszeniem lepkości.

Żywice K i KL wykazywały większą lepkość w warunkach niewielkich szybkości ścinania, natomiast w wyniku zwiększania szybkości lepkość dynamicznie się zmniejszała. Żywica akrylowa AN, cechująca się najmniejszą lepkością przy szybkości ścinania ok. 30 s^{-1}, osiągała lepkość porównywalną z lepkością pozostałych badanych materiałów.

Rysunek 3 przedstawia zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania. Wszystkie badane żywice charakteryzowały się właściwościami materiałów rozrzedzanych ścinaniem. Przy szybkości ścinania powyżej 0,1 s^{-1} żywice K i KL były stabilne, a wartość naprężeń stycznych utrzymywała się na stałym poziomie. W wypadku żywicy AN naprężenie styczne rosło w całym zakresie szybkości ścinania.

Rysunek 4 przedstawia widma absorpcyjne badanych materiałów, stanowiących mieszaninę monomerów o zróżnicowanej budowie chemicznej (por. tabela 1). We wszystkich widmach można wyróżnić pasma charakterystyczne w zakresie 3600–3000 cm^{-1}, odpowiadające drganiom wiązania -OH, pasma przy 2922 cm^{-1} oraz 2869 cm^{-1} odpowiadające, odpowiednio, drganiom rozciągającym wiązań CH_3 i CH_2, pasmo przy 1720 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C=O grupy karbonylowej, pasmo przy 1451 cm^{-1} odpowiadające drganiom nożycowym grupy CH_2 [5, 13–15]. W wypadku żywicy AN stwierdzono obecność w widmach wyraźnego pasma w zakresie 1644 cm^{-1}, odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania C=C pierścieni aromatycznych, co świadczy o obecności oligomeru epoksydowego w badanych próbkach. Potwierdza to także obecność pasm charakterystycznych dla pierścienia epoksydowego przy 1262 cm^{-1} oraz w zakresie 835–800 cm^{-1} [13, 16, 17].



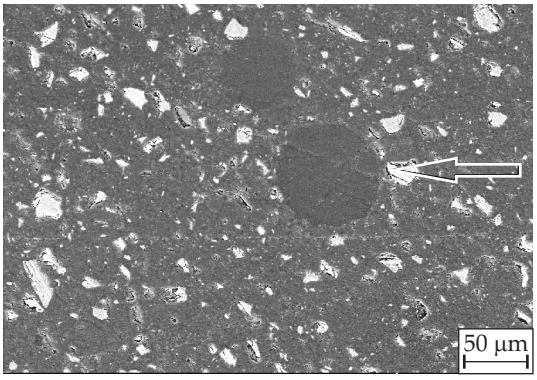
Rys. 4. Widma FTIR-ATR badanych żywic

Fig. 4. FTIR-ATR spectra of tested resins

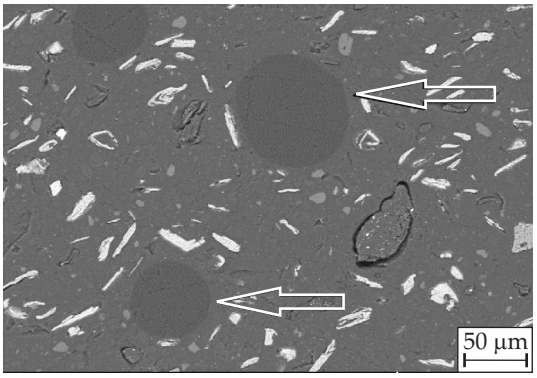
Na podstawie analizy zarejestrowanych widm stwierdzono, że badane żywice K i AN, oprócz monomerów akrylowych, zawierają w swojej budowie monomery epoksydowe.

Wyniki obserwacji przygotowanych zgładów metalograficznych za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej SEM przedstawiają rys. 5–7. Obserwacje wykonano w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (PDBSE). Sygnał jest wykorzystywany do obrazowania różnic w składzie chemicznym materiałów wielofazowych. Element o większej liczbie atomowej *Z* generuje silniejszy sygnał odpowiadający jaśniejszemu obszarowi w mikrostrukturze materiału. Rysunki 8–10 przedstawiają obserwacje mikroskopowe kruchych przełomów próbek. Obserwacje wykonano za pomocą elektronów wtórnych w trybie LM.

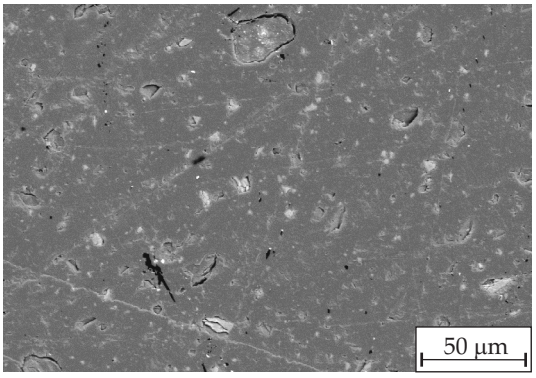
Analiza mikroskopowa SEM powierzchni zgładów (rys. 5 i 6) oraz kruchych przełomów (rys. 10) w wypadku wszystkich badanych żywic wykazała obecność fazy rozproszonej w postaci sferycznych obszarów o wymiarach od 50 do 100 μm, o innym kontraście masowym niż objętość próbki. Zaobserwowane elementy struktury są charakterystyczne dla akrylowych cementów kostnych i stanowią fazę cząstek PMMA w osnowie [4, 6, 13]. Sferyczne, rzadko występujące obszary fazy rozproszonej (wskazane na rysunkach strzałkami) nie zawierają cząstek napełniaczy. Z przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych wynika, że wszystkie badane żywice posiadają w swoim składzie cząstki napełniacza o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach. Żywica AN zawiera cząstki wielościenne o rozmiarach 1–50 μm (rys. 5 i 8), natomiast żywica KL zawiera znaczną ilość napełnia-



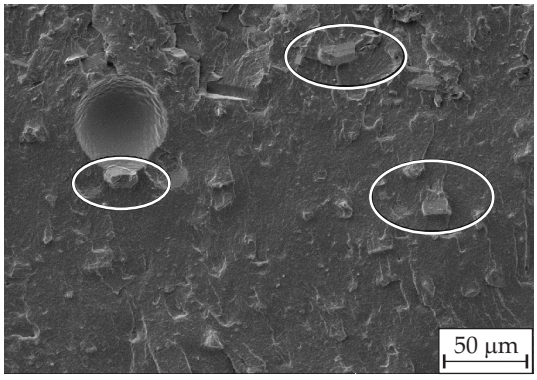
Rys. 5. Mikrostruktura żywicy AN, pow. 300×, zgład metalograficzny
Fig. 5. Microstructure of AN resin, magnification 300×, metallographic microsection



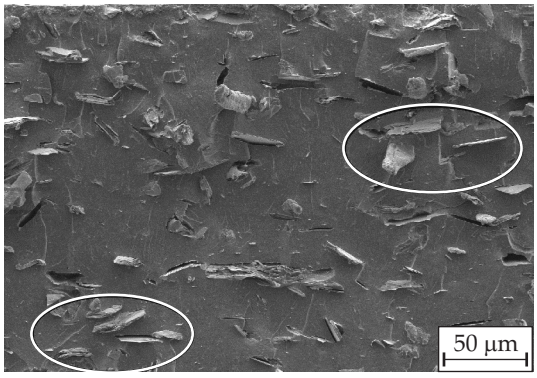
Rys. 6. Mikrostruktura żywicy KL, pow. 300×, zgład metalograficzny
Fig. 6. Microstructure of KL resin, magnification 300×, metallographic microsection



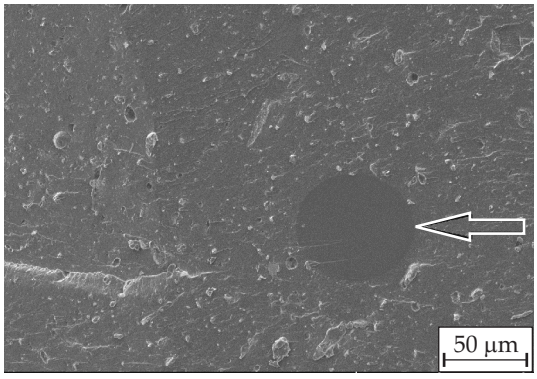
Rys. 7. Mikrostruktura żywicy K, pow. 500×, zgład metalograficzny
Fig. 7. Microstructure of K resin, magnification 500×, metallographic microsection



Rys. 8. Mikrostruktura żywicy AN, pow. 400×, kruchy przełom
Fig. 8. Microstructure of AN resin, magnification 400×, brittle fracture



Rys. 9. Mikrostruktura żywicy KL, pow. 400×, kruchy przełom
Fig. 9. Microstructure of KL resin, magnification 400×, brittle fracture



Rys. 10. Mikrostruktura żywicy K, pow. 400×, kruchy przełom
Fig. 10. Microstructure of K resin, magnification 400×, brittle fracture

czy w postaci wielowarstwowych płytek o rozmiarach 5–50 μm (rys. 6 i 9). W próbce żywicy K są widoczne najdrobniejsze cząstki o maksymalnym rozmiarze 20 μm i wielościennych lub globularnych kształtach (rys. 7 i 10).

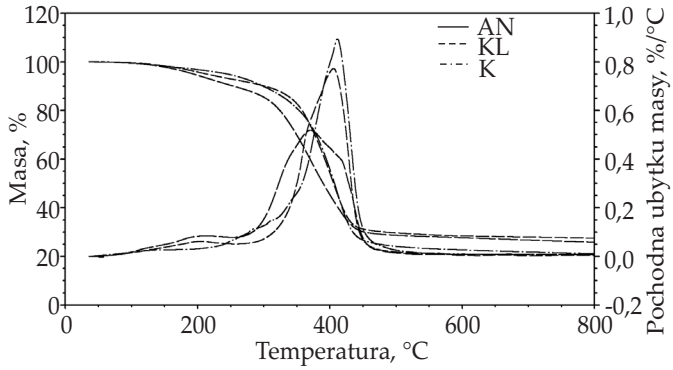
Strzałki wskazują fazę rozproszoną, kółkami oznaczono cząstki charakterystyczne dla badanych materiałów.

Wyniki analizy termograwimetrycznej – krzywą zmian masy (TG) i krzywą szybkości zmian masy w trakcie ogrzewania (DTG) – przedstawia rys. 11. W tabeli 2 zestawiono wyniki analizy krzywych TG i DTG. Żywice AN i KL wykazują dwuetapowy proces rozkładu, o czym świadczą dwa piki na krzywych DTG [14, 18]. Pierwszy etap przebiega w temperaturze z zakresu 50–250 °C z maksimum (T_{maks1}) w temperaturze, odpowiednio, 195 i 199 °C, po czym następuje początek II etapu rozkładu z maksimum (T_{maks2}) w temp. 371 °C w wypadku żywicy AN oraz 405 °C – ży-

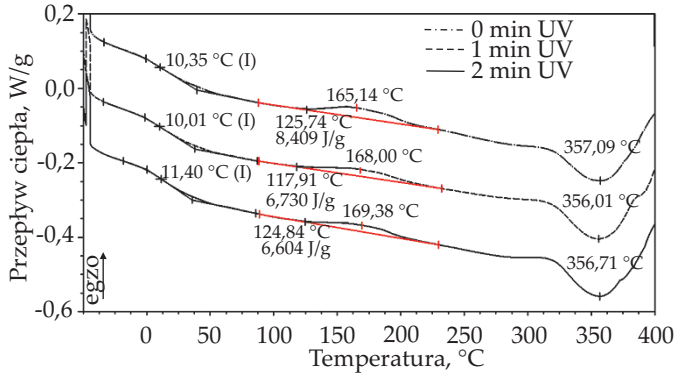
T a b e l a 2. Wyniki analizy termograwimetrycznej badanych żywic
T a b l e 2. Results of thermogravimetric analysis of tested resins

Rodzaj próbki	$T_{2\,\%}$ °C	$T_{5\,\%}$ °C	$T_{50\,\%}$ °C	T_{maks1} [1)] °C	Ubytek masy[1)], %	T_{maks2} [2)] °C	Ubytek masy[2)], %	Pozostałość w 600 °C, %
AN	147	194	390	195	10	371	61	27,7
KL	199	214	405	199	7	405	63	28,4
K	160	245	406	–	–	411	77	22,7

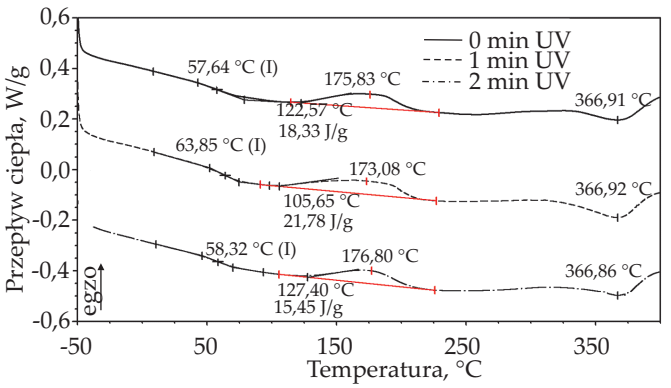
$T_{2\,\%}$, $T_{5\,\%}$, $T_{50\,\%}$ – temperatura ubytku, odpowiednio, 2, 5, i 50 % masy próbki.
$T_{2\,\%}$, $T_{5\,\%}$, $T_{50\,\%}$ – the temperature of the loss, respectively, 2, 5, and 50 % of the sample mass.
[1)] Na pierwszym etapie degradacji.
[1)] First stage of degradation.
[2)] Na drugim etapie degradacji.
[2)] Second stage of degradation.



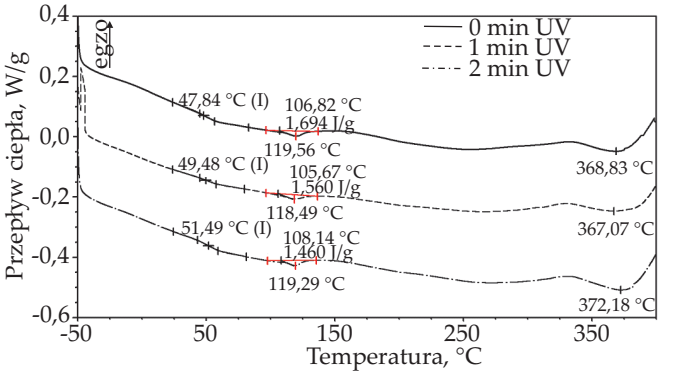
Rys. 11. Krzywe TG i DTG badanych żywic
Fig. 11. TG and DTG thermograms of tested resins



Rys. 12. Krzywe DSC żywicy AN sieciowanej bez udziału promieniowania UV oraz sieciowanej promieniowaniem UV przez 1 lub 2 min
Fig. 12. DSC thermograms of AN resin crosslinked without using UV radiation, and crosslinked by UV irradiation for 1 and 2 minutes



Rys. 13. Krzywe DSC żywicy KL sieciowanej bez udziału promieniowania UV oraz sieciowanej promieniowaniem UV przez 1 lub 2 min
Fig. 13. DSC thermograms of KL resin crosslinked without using UV radiation, and crosslinked by UV irradiation for 1 and 2 minutes



Rys. 14. Krzywe DSC żywicy K sieciowanej bez udziału promieniowania UV oraz sieciowanej promieniowaniem UV przez 1 lub 2 min
Fig. 14. DSC thermograms of K resin crosslinked without using UV radiation, and crosslinked by UV irradiation for 1 and 2 minutes

wicy KL. Żywica K wykazuje jednoetapowy proces rozkładu. Proces degradacji termicznej rozpoczyna się w stosunkowo niskiej temperaturze w sposób mało dynamiczny. Dynamika procesu degradacji zwiększa się powyżej 200 °C z maksimum (T_{maks2}) w temp. 411 °C. Na podstawie wartości wskaźników stabilności termicznej ($T_{2\,\%}$ i $T_{5\,\%}$), wyznaczonych na krzywych TG, stwierdzono, że najmniejszą stabilnością termiczną charakteryzuje się żywica AN. Na I etapie procesu degradacji do temperatury 250 °C, rozkładowi ulega 10 % masy próbki żywicy AN i 7 % masy próbki żywicy KL.

T a b e l a 3. Wyniki analizy termicznej DSC
T a b l e 3. Results of DSC thermal analysis

Rodzaj materiału/czas sieciowania UV, min	T_g °C	T_m °C	ΔH_m J/g	T_s °C	ΔH_s J/g	T_r °C
AN/0	10,3	–	–	165,1	8,4	357,1
AN/1	10,0	–	–	168,0	6,7	356,0
AN/2	11,4	–	–	169,4	6,6	356,7
KL/0	57,6	–	–	175,8	18,3	366,9
KL/1	63,8	–	–	173,1	21,8	366,9
KL/2	58,3	–	–	176,8	15,4	366,9
K/0	47,8	119,6	1,69	–	–	368,8
K/1	49,5	118,5	1,56	–	–	367,1
K/2	51,5	119,3	1,46	–	–	372,2

Na procentową zawartość pozostałości stałych po procesie rozkładu tego typu materiałów polimerowych wpływa głównie zawartość napełniaczy mineralnych, w mniejszym stopniu gęstość usieciowania żywic [13, 15, 18].

Badaniom termicznym DSC poddawano żywice sieciowane na powietrzu oraz sieciowane promieniowaniem UV przez 1 i 2 min. Termogramy DSC próbek żywic przedstawiają rys. 12, 13 i 14, wyniki ich analizy zestawiono w tabeli 3.

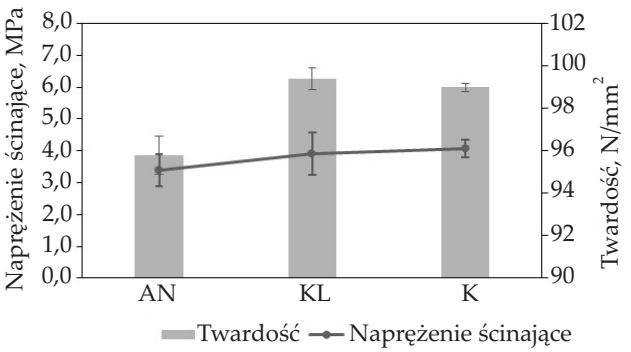
Na termogramach próbek żywicy AN występują: przegięcie charakterystyczne dla temperatury zeszklenia (T_g), egzotermiczny pik związany z sieciowaniem makrocząsteczek z ekstremum w temperaturze sieciowania (T_s) przy entalpii tej przemiany (ΔH_s) oraz endotermiczny pik związany z procesem rozkładu żywicy z ekstremum w temperaturze rozkładu (T_r). Stwierdzono, że promieniowanie UV wpływa nieznacznie na podwyższenie temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury rozkładu (T_r) badanych żywic oraz że wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji zwiększa się entalpia procesu (ΔH_s), co potwierdza korzystny wpływ promieniowania UV na zwiększenie stopnia usieciowania żywicy.

Termogramy DSC próbek żywicy KL są podobne do termogramów żywicy AN. Stwierdzono jednak występowanie większych różnic między wyznaczonymi wartościami temperatury charakterystycznymi dla badanych próbek w wyniku zmian warunków sieciowania. Próbki sieciowane na powietrzu bez użycia promieniowania UV cechuje najniższa wartość temperatury zeszklenia. Zastosowanie promieniowania UV do sieciowania próbek przyczynia się do podwyższenia T_g żywicy. Stwierdzono, że w wypadku wszystkich badanych próbek wartość temperatury rozkładu żywicy KL była porównywalna. Potwierdzono też, że wydłużenie czasu utwardzania żywicy KL do 2 min z zastosowaniem promieniowania UV sprzyja jej usieciowaniu (rys. 13).

Na termogramach DSC żywicy K zaobserwowano występowanie pików odpowiadających przemianie zeszklenia, endotermicznych pików o niewielkiej intensywności z ekstremum w temperaturze (T_m) i entalpii (ΔH_m) oraz endotermicznego piku związanego z rozkładem próbek (rys. 14). Efekt endotermiczny może być wynikiem topnienia niewielkiej ilości występującej w żywicy fazy krystalicznej. Nie stwierdzono obecności pików odpowiadających przemianom egzotermicznym związanym z sieciowaniem, co wskazuje, że proces sieciowania zakończył się na etapie wytwarzania próbek. Próbki sieciowane pod wpływem promieniowania UV oraz sieciowane na powietrzu charakteryzują się podobnym przebiegiem krzywych DSC. Zwiększone temperatura zeszklenia i temperatura rozkładu próbek sieciowanych UV świadczą o większej gęstości usieciowania.

Adhezję wybranych żywic do drewna oceniano na podstawie wytrzymałości złącz klejowych na ścinanie przy obciążeniu rozciągającym. Zbadano również twardość próbek żywic metodą Brinella (rys. 15).

Na właściwości adhezyjne żywic wpływają głównie budowa chemiczna związków składowych oraz zawartość i rodzaj napełniaczy [6, 9, 11]. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że największą wytrzymałością (5 MPa) cechowały się złącza wykonane z użyciem żywicy K. Makrocząsteczki tej żywicy zostały usieciowane w przeważającym stopniu już na etapie wytwarzania złączy klejowych. Wyniki wskazują, że decydującym parametrem określającym właściwości adhezyjne bada-



Rys. 15. Naprężenie ścinające przy rozciąganiu złączy klejowych oraz twardość badanych żywic
Fig. 15. Shear strength of adhesive joints and hardness of tested resins

nych żywic jest stopień ich usieciowania. Żywice KL i AN, w mniejszym stopniu sieciujące podczas wytwarzania złączy klejowych, wykazywały mniejsze wartości naprężeń przenoszonych w próbie ścinania. Wartości naprężenia ścinającego żywic wynosiły, odpowiednio, 3,4 i 3,9 MPa. Właściwości adhezyjne żywic zależą także od zawartości i rodzaju zastosowanych napełniaczy. W wypadku fotoutwardzalnych materiałów akrylowych efektywność i trwałość połączeń klejowych jest determinowana ich gęstością usieciowania [8, 15].

Stwierdzono, że żywica AN mimo największej zawartości napełniaczy proszkowych charakteryzuje się najmniejszą twardością (95,8 N/mm^2). Żywice KL i K wykazywały twardości na podobnym poziomie, wynoszące, odpowiednio, 99,4 i 99,0 N/mm^2.

PODSUMOWANIE

Badane żywice fotoutwardzalne są stosowane w przemyśle drzewnym do uzupełniania ubytków i wyrównywania drewnianej powierzchni. Odpowiednio dobrany skład tych polimerowych materiałów pozwala na uzyskanie pożądanych właściwości przetwórczych oraz użytkowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że żywica firmy AkzoNobel (AN) charakteryzuje się najmniejszą lepkością, stabilnością termiczną oraz najsłabszą adhezją do drewna dębowego.

Żywica firmy Klumpp (K) w większym stopniu sieciuje już na etapie wytwarzania, a zastosowanie promieniowania UV nieznacznie zmienia jej budowę chemiczną. Żywica K charakteryzuje się najlepszymi właściwościami adhezyjnymi.

Żywice firmy Kneho-Lacke i AkzoNobel (KL i AN), wykazujące dwuetapowy proces degradacji termicznej, sieciowały w podwyższonej temperaturze podczas analizy DSC w trakcie ogrzewania. Materiały te zawierają znaczną ilość związków o niewielkiej stabilności termicznej (monomerów, rozpuszczalników), niewbudowanych w sieć przestrzenną makrocząsteczek w toku sieciowania.

Stwierdzono, że to głównie budowa chemiczna żywic, a nie zawartość napełniaczy wpływa na twardość wytwarzanych próbek. Istnieje również korelacja między lepkością a twardością badanych materiałów. Żywica AN o najmniejszej lepkości charakteryzuje się także najmniejszą twardością.

Praca współfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu BIOSTRATEG2/298950/1/NCBR/2016 pt. „Podniesienie efektywności wykorzystania surowca drzewnego w procesach produkcji w przemyśle" realizowanego w latach 2016–2019.

LITERATURA

[1] Kijeński J., Migdał J., Rejewski P., Kędziora A.: *Polimery* **2016**, *61*, 702. http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.702

[2] Komoń T., Jamróz M.E., Niewiadomski P. i in.: *Polimery* **2012**, *57*, 728. http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.728

[3] Gezici-Koç Ö., Erich S.J.F., Huinink H.P. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2018**, *114*, 135. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.10.013

[4] van Hooy-Corstjens C.S.J., Govaert L.E., Spoelstra A.B. i in.: *Biomaterials* **2004**, *25*, 2657. http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.038

[5] Ayre W.N., Denyer S.P., Evans S.L.: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2014**, *32*, 76. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.12.010

[6] Shearwood-Porter N., Browne M., Sinclair I.: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2012**, *13*, 85. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.04.012

[7] Andrzejewska E., Andrzejewski M., Jęczalik J., Sterzyński T.: *Polimery* **2009**, *54*, 382.

[8] Kowalska J., Czech Z.: *Wiadomości Chemiczne* **2016**, *79*, 541.

[9] Jaboński M., Ruzińska E., Świetliczny M.: „Polimery syntetyczne i materiały malarsko-lakiernicze w przemyśle drzewnym", Wydawnictwo SGWW, Warszawa 2009, str. 107, 170.

[10] Fink J.K.: "Reactive Polymers: Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers", 2005, str. 349.

[11] Esposito Corcione C., Frigione M.: *Progress in Organic Coatings* **2012**, *74*, 781. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.06.024

[12] PN-ISO 6237:1994 Kleje – Klejowe połączenia drewna z drewnem. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy obciążeniu rozciągającym.

[13] Reinaldo S.J., Pereira L.M., dos Sentos Silva E., Ueki M.M.: *Polymer Testing* **2018**, *67*, 257. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.013

[14] Mohtadizadeh F., Zohuriaan-Mehr M.J., Shirkavand Hadavand B., Dehghan A.: *Progress in Organic Coatings* **2015**, *89*, 231. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.002

[15] Xu H., Qiu F., Wang Y. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2012**, *23*, 47. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.019

[16] Wu Q., Hu Y., Zhang J. i in.: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 8340. http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00388

[17] Łaźniewska J.: „Badania nad modyfikacją żywic epoksydowych monomerami akrylowymi", rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska 2011.

[18] Xu J., Jiang Y., Zhang T. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2018**, *122*, 10. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.008

Otrzymano 25 VI 2018 r.