

Extrudált PA 6 és POM C lemezanyagok ragasztott kötésének nyíróvizsgálata

Szakál Zoltán¹, Hayder Al-Maliki², Odrobina Miklós³, Sarankó Ádám²

¹ PhD, egyetemi adjunktus, SZIE Gödöllő, Gépészmérnöki Kar, Gépipari Technológiai Intézet

² PhD hallgató, SZIE Gödöllő, Gépészmérnöki Kar, Gépipari Technológiai Intézet

³ MSc hallgató, SZIE Gödöllő, Gépészmérnöki Kar, Gépipari Technológiai Intézet

1. Bevezetés

A műszaki műanyag féltermékek választékának folyamatos bővülése, illetve a ragasztóanyagokat gyártó vegyipari cégek kínálatának változása, a receptúrák módosulása megköveteli, hogy az alkalmazástechnikai segédletek is megújuljanak. A frissebb, naprakész ismeretek szükségessége a polimerek ragasztására fokozottan érvényesek [1, 2]. Az új, illetve módosított receptúrájú ragasztóanyagok a hagyományosan használt, stratégiai műszaki műanyagok esetén is rejtenek új lehetőségeket. Ennek tudatában az extrudált poliamid 6 és POM C szerkezeti polimerek ragasztását vizsgáltuk az ipar illetve egy ragasztóanyagokat gyártó cég által javasolt ragasztóanyagokkal.

A polimerek felületét két változatban használtuk:

- eredeti extrudált felület az előírt tisztítóanyagok és felület-előkészítési technológia betartásával,
- tisztítás után atmoszférikus nyomású dielektromos akadálykisülésű (dielectric barrier discharge, DBD) hidegplazmával kezelt polimer felületek ragasztása. A felületkezelést az MTA TTK AKI végezte.

A DBD kisülés összetett elve régóta ismert, részletes vizsgálata és alkalmazása azonban csak az utóbbi évtizedekben indult fejlődésnek. A DBD plazma alapvetően nagyszámú mikrokisülés formájában jelenik meg. Rendszerint váltóárammal hozzák létre (50 Hz–10 MHz tartományban), de az áramot egyik (vagy mindkét) elektród irányából dielektrikum korlátozza. Különböző elektródelrendezések valósíthatók meg, pl. ún. térfogati csöves, térfogati sík, felületi vagy koplánáris felületi elrendezés. Leggyakrabban szálas szerkezetű (ún. filamentáris) mikrokisülés jellemzi, és viszonylag nagy lehet az energiasűrűsége. Speciális kísérleti körülmények között homogén kisülési DBD plazmák is előállíthatók. Ezek technológiai szempontból azért fontosak, mert egyenletes felületkezelésre alkalmasak. A hidegplazmás felületmódosítás általában a legkülső felületre, illetve annak néhány atomi rétegére korlátozódik, tehát a tömbi jellegű tulajdonságok rendszerint nem változnak [4]. Tipikus alkalmazása polimerek [4–6], papír, textilek [7] felületkezelése a hidrofíli jelleg, a nyomtathatóság, laminálható-

ság, adhézió, biokompatibilitás stb. javítása érdekében. Előnye, hogy egy atmoszférikus nyomáson működő gyors és költséghatékony, terjedőben lévő technológia, melynek ipari alkalmazása egyszerűen megvalósítható [8].

2. Kísérlet leírása

Plazmakezelés

Az adhézió javítása érdekében a polimerek felületét atmoszférikus nyomású, diffúz koplánáris elrendezésű DBD plazmakezeléssel aktiváltuk. A plazmaegység paneljében két egymással párhuzamos, egymást csíkokban követő elektródarendszer foglal helyet alumínium-oxid mátrixba ágyazva. A kisülések nagyfrekvenciás (10–20 kHz) nagy feszültség (20 kV) hatására kerülnek begyújtásra. Az alkalmazott teljesítmény 320 W volt, ami már kvázi homogén diffúz plazmafelületet hozott létre. Plazmagázként levegőt használtunk. Az alkalmazott nagyfeszültség a dielektromos panel felületét és a felületén áramló gázt is melegítheti. A rendszer hőmérsékletének alacsonyan tartására a panel áramló olajjal van hűtve, ezáltal a gáz hőmérséklete nem haladta meg a 370 K-t.

Kísérletterv

Az 1. táblázat mutatja a kísérlet során alkalmazott anyagokat és a hozzájuk tartozó, a Loctite Technical Data Sheet (TDS) ajánlása alapján választott ragasztórendszereket. A kísérletsorozathoz választott polimeranyagok önmagukkal és egy általános rendeltetésű szerkezeti acéllal kerültek ragasztásra.

1. táblázat

Ragasztási kísérletterv

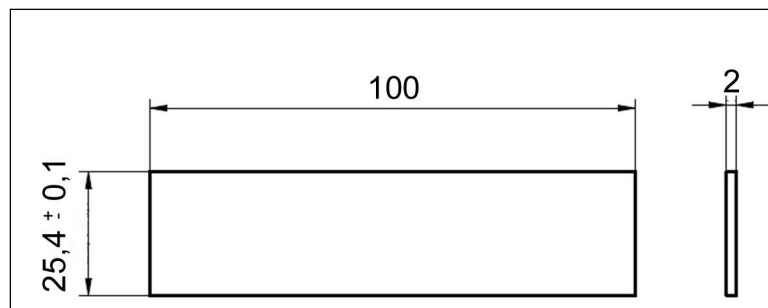
Anyagpár	Ragasztó
PA 6E – PA 6E	Pillanatragasztó: Loctite 406
	Szerkezeti ragasztó: Loctite 9466 (epoxi)
	Szerkezeti ragasztó: Multibond 330 (akril)
PA 6E – S235 acél	Pillanatragasztó: Loctite 406
	Szerkezeti ragasztó: Loctite 9466 (epoxi)
	Szerkezeti ragasztó: Multibond 330 (akril)
POM C – POM C	Pillanatragasztó: Loctite 406
	Szerkezeti ragasztó: Loctite 9466 (epoxi)
	Szerkezeti ragasztó: Multibond 330 (akril)
POM C – S235 acél	Pillanatragasztó: Loctite 406
	Szerkezeti ragasztó: Loctite 9466 (epoxi)
	Szerkezeti ragasztó: Multibond 330 (akril)

3. A ragasztás szilárdsági vizsgálatának előkészítése

A kísérlettervnek megfelelően, a 2 mm vastag polimerlapok átlapolt ragasztott kötésének nyírása szakítógépen történő húzással valósult meg [3]. A szakítóvizsgálatot a *DIN EN 1465* szabvány szerint végeztük. A szakítóvizsgálat során a mérési körülményekre vonatkozóan betartottuk az *ISO 527-1* szabvány előírásait. A méréseink során 5 ismétlést hajtottunk végre.

Az ismertetésre kerülő adatok egyrészt a mért húzóerőt [F (N)] jelenítik meg, amelyek a ragasztott kötésen hatnak, másrészt az átlapolt kötésfelület ($317,5 \text{ mm}^2$) alapján számolt [Tau (MPa)] nyírófeszültséget.

A ragasztáshoz használt próbatesteket 2 mm vastag extrudált lemezekből fűrész-tárcsával vágtuk ki, azonos méretben. A próbatestek méretei az *1. ábrán* láthatók. A próbatesteket $\frac{1}{2}$ " azaz névlegesen 12,7 mm átlapolással illesztettük egymáshoz a kötés kialakítása során.



1. ábra Próbatest méretei

A DBD hidegplazma eljárással kezelt próbatestek esetén a kezelés után 24 órán belül elvégeztük a ragasztásokat. A mérésekhez használt próbatestek felületeit egyszerre (1 órán belül) ugyanolyan DBD paraméterekkel kezeltük, majd a ragasztási kísérlettervnek megfelelően kerültek ragasztásra.

A vizsgálatban több próbatest kombinációt kell megkülönböztetni, ezért az alábbiakban a PA6E példáján bemutatott azonosító jelölést vezettük be:

0_PA6E_PA6E_406_11_1

1. *jelölés:* a felület állapotára utal: 0-natúr felület plazmakezelés nélkül, 1-hidegplazmával (DBD) kezelt felület,

2.-3. *jelölés:* az anyagpárosításra utal,

4. *jelölés:* a ragasztóanyag típusára utal,

5. *jelölés:* esetleges aktivátor használatára utal: 11-mindkettőn, 00-egyiken sem, 10, 01- csak az egyiken,

6. *jelölés:* a ragasztókészülékben való sorszámra utal, az ötszöri ismétlésig (1-5).

4. A felhasznált anyagok

A használt *Loctite* ragasztóanyagok reakciós ragasztóanyagok. A felhordásuk folyékony állapotban történik, és a felületek között reakció útján szilárdulnak meg. A

választott ragasztóanyagok részletes műszaki adatait a Henkel Technical Data Sheet adatbázisában meg lehet tekinteni.

Loctite 406: cianakrilát pillanatragasztó, kis viszkozitású, különösen ajánlott műanyagok és gumi ragasztására. Előnye, hogy 120 °C-ig hőálló, a polimerek és elasztomerek gyors ragasztását teszi lehetővé. Előtte a *Loctite 770* poliolefin primer növeli a ragasztási szilárdságot a nehezen ragasztható polimerek esetén. Rögzítési ideje 2–10 s. Színtelen, átlátszó anyag. Elvileg elérhető nyírószilárdság a ragasztott kötéssel 15 MPa.

Loctite 9466: nagyobb szilárdságú kötések létrehozására alkalmas szerkezeti ragasztó, növelt szívóssággal. Kétkomponensű epoxiragasztó. Alkalmas fémek, kerámia- és a legtöbb műanyag ragasztására. A rögzítési ideje 180 perc, fazékideje 60 perc. Elvileg elérhető nyírószilárdság a ragasztott kötéssel 32 MPa.

Loctite 330: általános felhasználású, akrilbázisú szerkezeti ragasztó. Jó ütésállósággal rendelkező, műanyag ragasztására ugyancsak alkalmas ragasztóanyag. Kike-ményedési ideje 3 perc. Elvileg elérhető nyírószilárdság a ragasztott kötéssel 30 MPa.

- A vizsgált polimerek kereskedelmi termékek a Quattroplast Kft által forgalmazott extrudált poliamid 6 és POM C 2 mm vastag lemezek.
- A használt szerkezeti acél (S 235 JR N) az általános rendeltetésű ötvözetlen acélok egyik legelterjedtebb fajtája, alacsony széntartalommal (0,17% C) és szakítószilárdsága általában $R_m = 400\text{--}500 \text{ N/mm}^2$. Könnyű és egyben nagyon jó megmunkálási tulajdonságokkal rendelkezik, melynek köszönhetően felhasználási területe igen szerteágazó.

5. Eredmények

Referencia információként, a ragasztáshoz használt polimerlapokkal húzóvizsgálati jellemzőket határoztunk meg (2. táblázat).

2. táblázat

Az alappolimerek szilárdsági paraméterei

Alapanyag	Mért max. erő, N	Számított húzószilárdság, MPa
PA 6E	2479	48,8
POM C	3482	68,5

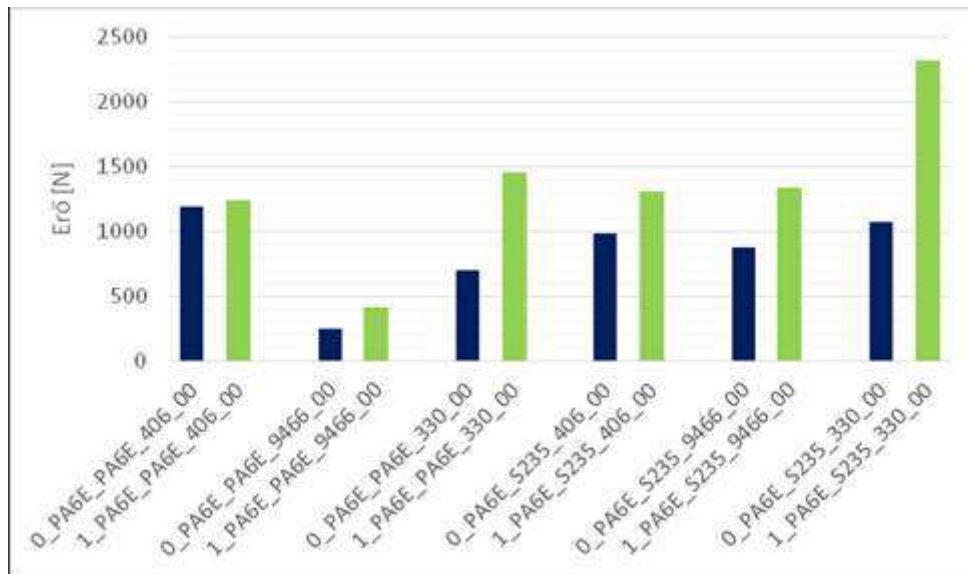
Az átlapolással ragasztott próbatesteket két végükön húzva két fő tönkremeneteli folyamat jellemzi:

- az alapanyag nyúlik és elszakad, mialatt az átlapolásnál a ragasztóréteg kitart és nem válik el a két felület,
- az alapanyag valamekkora megnyúlása után a ragasztóréteg enged, azaz vagy leválik a felület(ek)ről vagy önmagában nyíródik el.

A húzóvizsgálat során a két tönkremeneteli formához vezető út két kritikus feszültséggel jellemezhető. Az alapanyagban ébredő húzószilárdság a húzásnál mért ma-

ximális erőből származtatható, míg a ragasztás teherbírása az átlapolásból következően nyírószilárdsággal jellemezhető. A két tönkremeneteli folyamat relatív összehasonlíthatóságát így az alapanyagok húzószilárdsága és a ragasztásnál mért nyírószilárdság adja. Ennek érdekében végeztük el először az alapanyagok húzóvizsgálatait. A mért húzóerő-értékek 50,8 mm² keresztmetszetű anyag esetén mért adatok. A húzóvizsgálatot az *ISO 527-1* szabvány szerint végeztük.

Ezekhez a húzóerő-maximumokhoz képest az átlapolt ragasztott kötés – területe 317,5 mm² – vagy kisebb, vagy közel azonos rögzítőerőt volt képes biztosítani, amely az elért ragasztási zóna nyírószilárdságának és a nyírt területnek a szorzata.



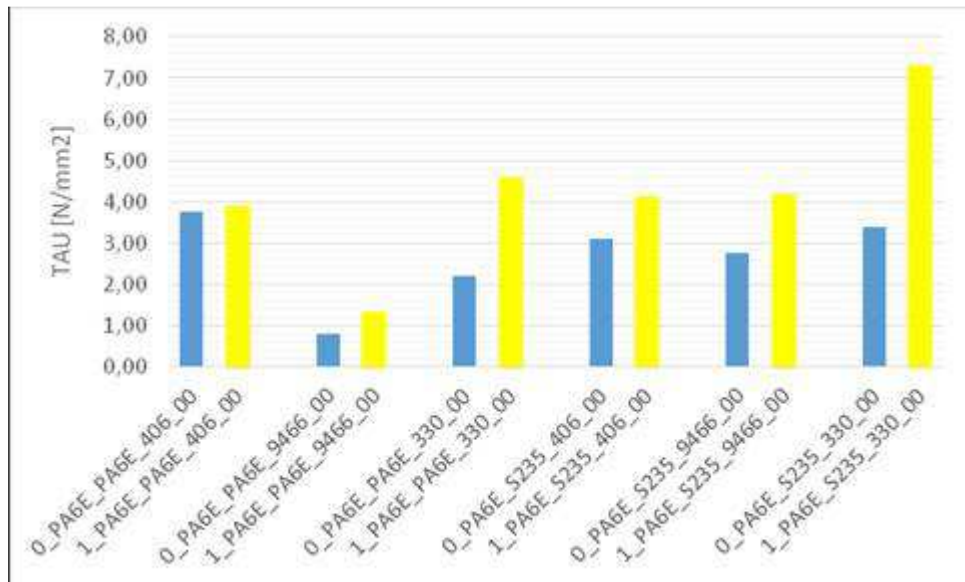
2. ábra PA 6E ragasztás (*Loctite 406*, *Loctite 9466*, *Loctite 330*) húzóerő vizsgálatának eredményei (natúr és DBD atmoszférikus hideg plazmával kezelt)

5.1. PA 6E

A 2. ábra mutatja a mért húzóerőértékeket (5 mérés átlaga).

- A PA 6E általános rendeltetésű műszaki műanyag, amely szívós, hőre lágyuló polimer, húzó igénybevétel hatására jelentős alakváltozást szenved. A PA 6E-t a korábbi szakirodalom a könnyen ragasztható polimerek közé sorolja.
- Mint ahogy a 2. és 3. ábrák szemléltetik, a PA 6E ragasztása során a vizsgált ragasztókkal nem lehetett nagyobb kötésszilárdságot elérni, mint a poliolefineknél. Így a natúr kezeletlen felületek ragasztása során az alapanyag húzószilárdságának kb. 10–35%-a érhető el nyírószilárdságként, a mért húzóerő 8-10%-os szórása mellett. A *Loctite 9466* szerkezeti ragasztóval létrehozott polimer/polimer kötés nyírószilárdsága mindössze 10%-a az alapanyag húzószilárdságának, amelyen a felületkezelés sem javított jelentősen.

- A vizsgált ragasztók mindegyike a kikeményedést követően ridegen viselkedik, így a nagy alakváltozásra képes PA 6E felületéről leválik a ragasztó.
- A PA 6E próbatestek hidegplazmával való kezelése növelte a ragasztott kötések nyírószilárdságát.
- A *Loctite 330*-mal ragasztott PA 6E/acél minták a hidegplazmával történő kezeléssel jelentős mértékben javultak, ekkor a kötés szilárdsága megközelíti az alapanyag szakítószilárdságát (3. ábra).



3. ábra PA 6E /PA 6E és PA 6E /acél ragasztásának (*Loctite 604*, *Loctite 330*, *Loctite 9466*) nyírószilárdsága natúr és plazmakezelt állapotban

A 3. táblázat mutatja a PA 6E/PA 6E és PA 6E/acél próbatestek ragasztásánál mért maximális húzóerőket és a számított nyírószilárdságot. A táblázat 5 mérési ismétlés átlagát és a hozzájuk tartozó szórásértékeket tartalmazza.

A kötések tönkremenetelét hidegplazmás kezelés nélküli PA 6E esetén az alábbiakkal jellemezhetjük:

- A 406 ragasztóval a PA 6E/PA 6E mintáknál a ragasztó egyenletesen elterült, nyírás hatására az átlapolt felületről egyenletesen levált. A ragasztott kötés létrehozásakor a *Loctite TDS* útmutatásaival ellentétben a ragasztó a kötés létrehozása után órákkal sem keményedett ki.
- A *Loctite 9466* szerkezeti ragasztóval létrehozott polimer/polimer átlapolt kötés egyik felületéről teljességgel, maradék nélkül levált a ragasztó. Polimer/acél kapcsolat esetén a PA 6E felületéről teljességgel levált a ragasztó.
- A *Loctite 330* szerkezeti ragasztóval létrehozott kötés polimerfelületeiről leválik a ragasztó. A maradványok kisebb mechanikai hatásra leválnak a felületről.

Hidegplazmával kezelt PA 6E kötéseinek tönkremenetele:

- A polimerfelületeken jól megtapadnak a ragasztók, a kezeletlen állapothoz képest.
- A *Loctite 406* pillanatragasztó esetében a próbatesten lévő ragasztó erős kötést hozott létre a felületen, polimer/polimer esetében nyírás után a ragasztók felülete fényes, a felületekre tapadt. A ragasztott kötés létrehozásakor a TDS útmutatásaival ellentétben a ragasztó a kötés létrehozása után órákkal sem keményedett ki. A polimer/acél kapcsolat esetében az acél felületéről vált le a ragasztó. A ragasztóanyag teljességgel a PA 6E felületéhez kötött, mechanikai hatásra sem válik le.
- A PA 6E esetében a *Loctite 9466* szerkezeti ragasztóval létrehozott kötés szilárdsága jobb lett a hidegplazma-kezelés hatására. A felületekhez jobban kapcsolódik a ragasztó. A PA 6E felületéről csak erős mechanikai hatásra lehet lefejteni a ragasztóanyagot.
- A *Loctite 330-mal* ragasztott PA6E felületéről kevésbé válik le a ragasztó, a polimer/polimer kapcsolat esetén vegyesen válik le a kapcsolódó felületekről a ragasztóanyag.

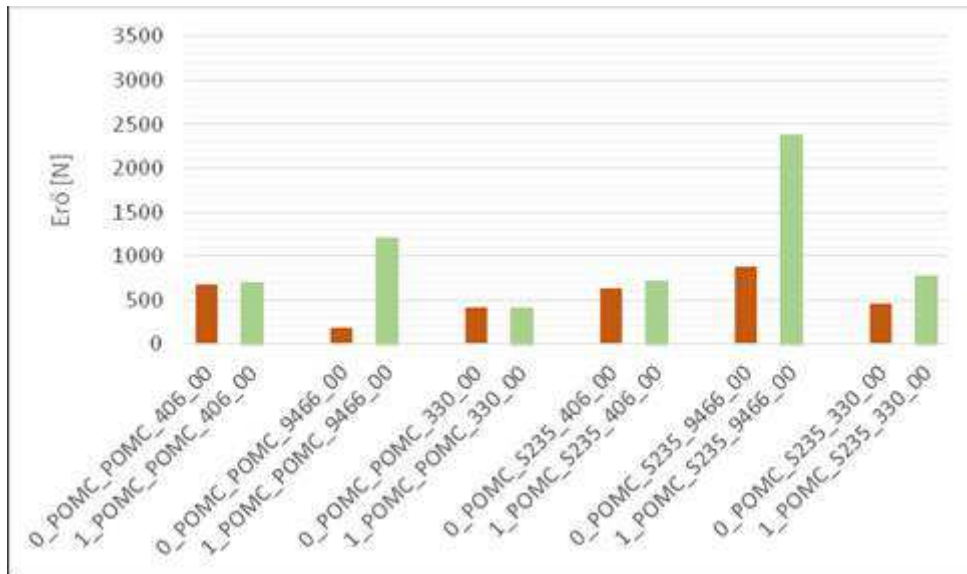
3. táblázat

A PA 6E próbatestek mérési eredményei

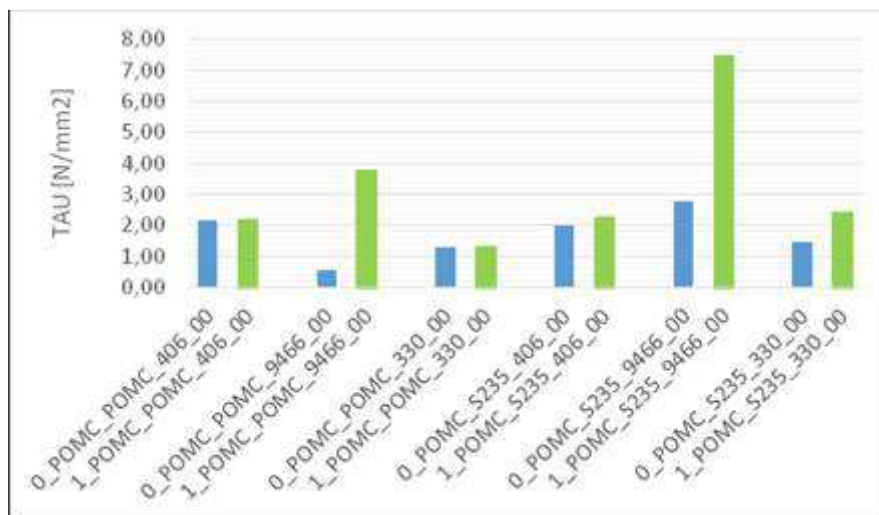
Vizsgálati minta jele	Mért erő [F (N)]	F szórás	F % szórás	Ragasztott kötés nyírószilárdsága [Tau (MPa)]
0_PA6E_PA6E_406_00	1193	107	9	3,76
0_PA6E_PA6E_9466_00	249	25	10	0,78
0_PA6E_PA6E_330_00	701	64	9	2,21
0_PA6E_S235_406_00	985	24	2	3,1
0_PA6E_S235_9466_00	877	77	9	2,76
0_PA6E_S235_330_00	1077	83	8	3,39
1_PA6E_PA6E_406_00	1241	77	6	3,91
1_PA6E_PA6E_9466_00	420	20	5	1,32
1_PA6E_PA6E_330_00	1458	48	3	4,59
1_PA6E_S235E_406_00	1314	31	2	4,14
1_PA6E_S235E_9466_00	1335	40	3	4,2
1_PA6E_S235_330_00	2321	70	3	7,31

5.2. POM C

A 4. ábra mutatja a mért húzóerőértékeket (5 mérés átlaga), illetve az 5. ábra az ezekből számított nyírószilárdságot.



4. ábra A POM C ragasztás (*Loctite 406*, *Loctite 9466*, *Loctite 330*) húzóerő eredményei



5. ábra POM C/POM C és POM C/acél ragasztásának (*Loctite 604*, *Loctite 330*, *Loctite 9466*) nyírószilárdsága natúr és plazmakezelt állapotban

- A 4. ábra alapján, a POM C-nél nagy szilárdsága ellenére, kezeletlen natúr állapotban nem hozható létre erős ragasztott kötés a vizsgált ragasztókkal. A polimer felületéről viszonylag könnyen elválnak a ragasztók, nem jön létre stabil adhéziós kapcsolat. A vizsgált ragasztókkal az eredeti anyag húzószilárdságának mindössze 10-20%-a érhető el nyírószilárdságként.
- A hidegplazmával történő felületkezelés hatására csupán a *Loctite 9466* szerkezeti ragasztóval létrehozott átlapolts kötés esetén van jelentős szilárdság vál-

tozás, függetlenül a polimer/polimer vagy polimer/acél kapcsolattól. A felületi módosítás hatására sem közelíti a ragasztás nyírószilárdsága az alapanyag húzószilárdságát. Abszolút értékben úgy lehet számolni POM ragasztott teherbírást nyírásra, mint pl. PE-UHMW esetén.

A 4. táblázat mutatja a POM C/POM C és POM C/acél próbatestek ragasztásánál mért maximális húzóerőket. A táblázat 5 mérési ismétlés átlagát és a hozzájuk tartozó szórásértékeket tartalmazza.

4. táblázat

A POM C próbatestek mérési eredményei

Vizsgálati minta jele	Mért átlagos erő [F (N)]	F szórás	F % szórás	Ragasztott kötés nyírószilárdsága [Tau (MPa)]
0_POMC_POMC_406_00	682	27	4	2,15
0_POMC_POMC_9466_00	181	13	7	0,57
0_POMC_POMC_330_00	414	20	5	1,3
0_POMC_S235_406_00	634	83	5	2
0_POMC_S235_9466_00	877	77	9	2,76
0_POMC_S235_330_00	464	33	7	1,46
1_POMC_POMC_406_00	702	50	7	2,21
1_POMC_POMC_9466_00	1210	12	5	3,81
1_POMC_POMC_330_00	418	33	8	1,32
1_POMC_S235_406_00	720	13	6	2,27
1_POMC_S235_9466_00	2378	24	1	7,49
1_POMC_S235_330_00	780	20	1	2,46

- A vizsgált pillanat- és a szerkezeti ragasztók egyike sem tudott erős adhéziós kapcsolatot létrehozni a POM C felületén. A ragasztók mindegyike levált a polimer felületéről. Előfordult, hogy a szakítás során az átlapolt anyagpár mind a két felületéről levált a ragasztóanyag.

A hidegplazmával kezelt POM C kötések tönkremenetelét az alábbiak jellemzik.

- A *Loctite 406* ragasztó esetén a felület módosítása nem hozott változást, a ragasztó nem tapad jobban a POM C felületéhez.
- A *Loctite 9466* szerkezeti ragasztó polimer/acél kapcsolat esetén jelentős nyírószilárdság növekedést mutatott, tönkremenetelnél főleg a polimer felületéről vált le a ragasztó.
- A *Loctite 330* szerkezeti ragasztó jobban tapad a hidegplazma-kezelést követően. A vizsgálat során elnyírt kötések felületeire jellemző, hogy a felületeken maradt ragasztó kisebb mechanikai lefejtő igénybevétel hatására leválik a felületről. Acélpárosítás esetén a polimer felületéről maradék nélkül válik le a ragasztó.

Összefoglalás

Az elvégzett kísérletek és azok eredményeinek feldolgozása rávilágított, hogy:

- az atmoszférikus hidegplazma-kezelés homogenizálta a polimerfelületeket, a felületi adhézions kötések erősségének szórása jelentősen csökkent,
- a POM C ragasztása a vizsgált ragasztó anyagokkal további felületelőkészítést vagy módosítást igényel, a ragasztási kötések mért nyírószilárdsága messze elmarad az anyag saját szilárdságától,
- a PA6 E elfogadható kötőszilárdságot biztosított a kiválasztott pillanat- és szerkezeti ragasztókkal, de a hidegplazmás kezelés itt is javította az eredményeket,
- célszerű lenne az eredeti polimerlemezek felületének „extrudálási minőségét” is változtatni, a felületi érdességüket optimalizálni a ragaszthatóság szempontjából.

Köszönetnyilvánítás

A bemutatott eredmények az OTKA K 113039 és a Quattroplast Kft. támogatásával megvalósult kutatási program részét képezik.

Irodalom

- 1) Bernd R. Burchardt, Peter W. Merz (2006). Chapter 6 – Elastic Bonding and Sealing in Industry. *Handbook of Adhesives and Sealants, Volume 2, 2006, Pages 355-480.*
- 2) Sabreen S.R. (2011): Solving the problems of plastics adhesion. *Plastics Engineering, 67. k. 4. sz. 2011. p. 6–8.*
- 3) Sina Ebnesajjad, Arthur H. Landroc (2015). Chapter 12 – Testing of Adhesive Bonds. *Adhesives Technology Handbook (Third Edition), 2015, Pages 339-352*
- 4) Károly Z, Klébert Sz, Kalácska G, Zsidai L, Szakál Z, Keresztes R: Hidegplazmák alkalmazása polimerek felületmódosítására, *POLIMEREK 1:(5) pp. 147-152. (2015)*
- 5) G Kalacska, R Keresztes, L Foldi, Sz Klebert, Z Karoly, L Zsidai: Thermal conductivity of plasma modified polyethylene terephthalate and polyamide-6 layers, *EXPRESS POLYMER LETTERS 10:(5) pp. 373-380. (2016)*
- 6) A Tóth, K Szentmihályi, Zs Keresztes, I Szigyártó, D Kovacik, M Cernak, K Kutasi: Layer-by-layer assembly of thin organic films on PTFE activated by cold atmospheric plasma, *OPEN CHEMISTRY 13: pp. 557-563. (2015)*
- 7) Szabó O E, Csiszár E, Koczka B, Tóth A, Klébert Sz: Enhancing the accessibility of starch and cellulose on the surface of cotton fabric by non-thermal atmospheric plasma pre-treatment, *TEXTILE RESEARCH JOURNAL 86:(8) pp. 868-877. (2016)*
- 8) d'Agostino, R.; Favia, P.; Kawai, Y.; Ikegami, H.; Sato, N.; Arefi-Khonsari, F.(2008), *Advanced plasma technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, ISBN: 978-3-527-40591-6