

# DYNAMICZNY KĄT ZWILŻANIA JAKO MIARA STOPNIA PRZYGOTOWANIA WARSTWY WIERZCHNIEJ W PROCESIE KLEJENIA

## *Dynamic contact angle as a measure of the degree of preparation of the surface layer in the adhesion process*

Anna KRAWCZUK

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono analizę możliwości wykorzystania pomiarów dynamicznego kąta zwilżania do oceny zwilżalności wybranych materiałów konstrukcyjnych. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów dynamicznego kąta zwilżania dla poliamidu PA6 oraz stali 0H18N9T poddanych wybranym sposobom przygotowania powierzchni, wyznaczono krzywe zmian w czasie kąta zwilżania oraz przeprowadzono analizę zwilżalności. Zjawisko zwilżania powierzchni jest jedną z właściwości fizykochemicznych, która pomaga w odpowiednim doborze środka adhezyjnego oraz określeniu skuteczności zastosowanego sposobu przygotowania powierzchni do procesów adhezyjnych. W wyniku przeprowadzonych prac stwierdzono, że analiza krzywych zmian w czasie kąta zwilżania może być pomocna podczas analizy zjawisk adhezyjnych ściśle powiązanych ze zwilżalnością, a w szczególności adhezji mechanicznej.

**Słowa kluczowe:** dynamiczny kąt zwilżania, zwilżalność, właściwości adhezyjne

**Abstract:** The paper presents an analysis of the possibility of using dynamic contact angle measurements to evaluate the wettability of selected construction materials. Variation in time of the contact angle were determined on the basis of the dynamic contact angle measurements for polyamide PA6 and steel 0H18N9T subjected selected methods of surface preparation as well as an analysis of wettability was carry out. The phenomenon of wetting the surface is one of the physicochemical properties, which helps in the appropriate selection of an adhesive, and determining the effectiveness of the method used to prepare the surface for adhesion processes. As a result of work carried out it was found that the analysis of the curves presenting variation in time of the contact angle may be helpful in the analysis of adhesion phenomena closely linked to the wettability, in particular mechanical adhesion.

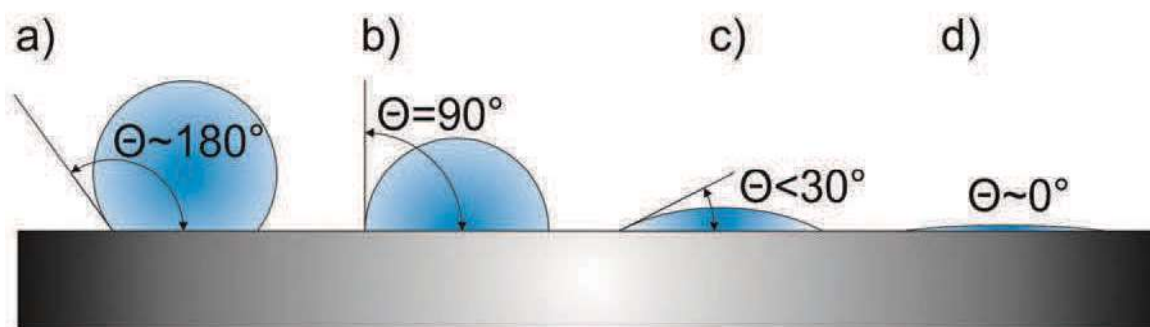
**Keywords:** dynamic contact angle, wettability, adhesion properties

### Wprowadzenie

Jednym z parametrów określających prawidłowość przygotowania warstwy wierzchniej łączonych materiałów do procesu klejenia jest zwilżalność, która wpływa również na siły wiązań, wynikające z adhezji mechanicznej i specyficznej. W przypadku połączeń klejowych ważna jest dobra zwilżalność powierzchni oraz to, aby kąt, jaki tworzy styczna powierzchni rozpluwającej się cieczy i powierzchni ciała stałego, miał wartości mniejsze niż  $30^\circ$  (rys. 1) [1-5].

Efekt całkowitego zwilżania następuje w przypadku, gdy kąt zwilżania jest bliski zeru, a swobodna energia powierzchniowa ciała stałego jest większa lub równa napięciu powierzchniowemu cieczy zwilżającej. W takim przypadku adhezja może być wystarczająca do utworzenia wytrzymałego połączenia.

Określając i porównując zwilżalność powierzchni materiałów najczęściej posługujemy się średnimi z wyników pomiarów statycznego kąta zwilżania. Należy jednak mieć na uwadze, że wyniki pomiarów statycznego kąta



Rys. 1. Przypadki zwilżania: a)  $\theta \sim 180^\circ$  brak zwilżalności, b)  $\theta = 90^\circ$  zwilżalność niezadowalająca, c)  $\theta \sim 30^\circ$  zwilżalność dobra, d)  $\theta \sim 0^\circ$  zwilżalność bardzo dobra

Fig. 1. Wetting cases: a)  $\theta \sim 180^\circ$  dewetting, b)  $\theta = 90^\circ$  poor wetting, c)  $\theta \sim 30^\circ$  good wetting, d)  $\theta \sim 0^\circ$  complete wetting

Tabela I. Plan badań pomiarów dynamicznego kąta zwilżania dla badanych materiałów z uwzględnieniem sposobu przygotowania powierzchni

Table I. Research plan of the dynamic contact angle measurements for the tested materials with taking into account the method of surface preparation

L.p.	Materiał	Przygotowanie powierzchni	Informacje o badaniu
1	Stal 0H18N9T	Odtłuszczenie LOCTITE 7063	Ciecz pomiarowa – woda Objętość kropli – 4 $\mu$ l Całkowity czas pomiarów – 1 min Częstotliwość pomiarów – 0,5 s Liczba powtórzeń pomiarów – 5
2		Ozonowanie stężenie ozonu – 7 g/m <sup>3</sup> czas ozonowania – 30 min	
3		Obróbka mechaniczna + odtłuszczenie LOCTITE 7063	
4	Poliamid PA6	Odtłuszczenie LOCTITE 7063	
5		Ozonowanie Stężenie ozonu – 2 g/m <sup>3</sup> czas ozonowania – 30 min	
6		Ozonowanie stężenie ozonu – 7 g/m <sup>3</sup> czas ozonowania – 30 min	
7		Obróbka mechaniczna + odtłuszczenie LOCTITE 7063	

zwilżania w znacznym stopniu zależą od czasu wykonania pomiaru oraz wielkości zaaplikowanej na powierzchni materiału kropli. Ciecz pozostająca na materiale z czasem zmienia stan skupienia i przechodzi do fazy gazowej oraz wnika w pory i nierówności powierzchni [6, 7].

W sytuacji, gdy zachodzi reakcja chemiczna cieczy z podłożem (zmieniająca właściwości powierzchni materiału lub napięcie powierzchniowe cieczy) lub gdy mamy do czynienia z materiałami dla których następuje penetracja płynu w podłoże – wielkością charakteryzującą zwilżanie jest dynamiczny kąt zwilżania. Dynamika procesu rozpylania się cieczy na powierzchni ciała stałego jest określona na podstawie pomiarów kąta zwilżania w kolejnych okresach pomiarowych. Stopień hydrofobowości powierzchni zależy od stopnia jej rozwinięcia, a tym samym od rodzaju przeprowadzonej obróbki warstwy wierzchniej, zwiększającej siłę wiązań adhezji mechanicznej [8-10].

#### Metodyka badań

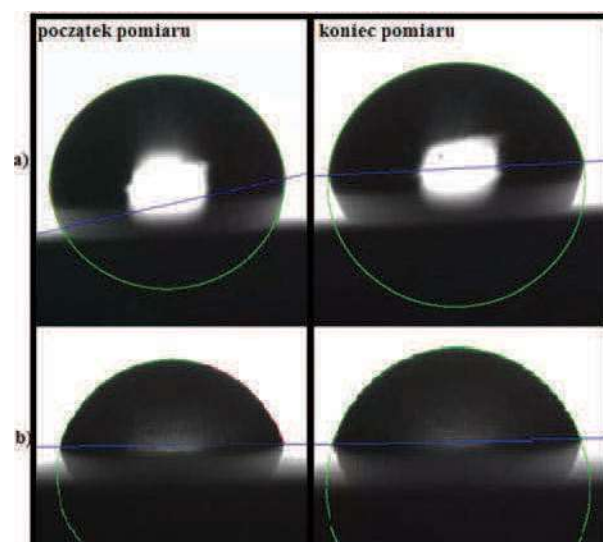
W celu przeprowadzenia możliwości wykorzystania pomiarów dynamicznego kąta zwilżania do oceny zwilżalności przeprowadzono pomiary kąta zwilżania w czasie na próbkach o wymiarach 100 × 20 × 2 ze stali 0H18N9T i poliamidu PA6, poddanych wybranym sposobom przygotowania warstwy wierzchniej do klejenia. Badania przeprowadzono w oparciu o program przedstawiony w tab. I. Badania prowadzono na urządzeniu DSA30 firmy KRÜSS, które umożliwiło wykonanie pomiarów i zdjęć w założonych odstępach czasu dzięki wyposażeniu w automatyczny moduł pozyskiwania i analizy wyników.

Na powierzchni badanych materiałów dozowano kroplę pomiarową o objętości 4  $\mu$ l i automatycznie dokonywano pomiaru kąta zwilżania co 0,5 s przez minutę. Wykonano 5 powtórzeń pomiarów dla każdego materiału

po określonym sposobie przygotowania powierzchni. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy kształt kropli pomiarowej w momencie pierwszego i ostatniego pomiaru.

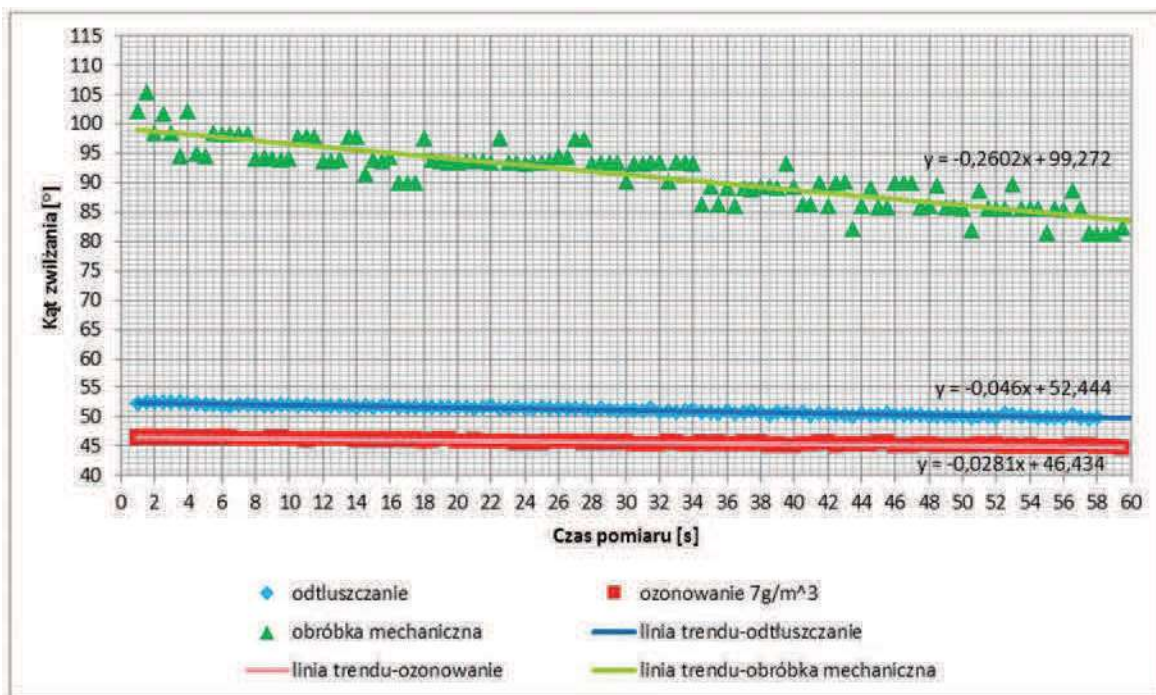
#### Wyniki pomiarów

W ramach eksperymentu uzyskano wyniki pomiarów kąta zwilżania kropli rozpylającej się na powierzchni badanego materiału. Dla stali odpornej na korozję 0H18N9T i poliamidu PA6 po różnych sposobach przygotowania

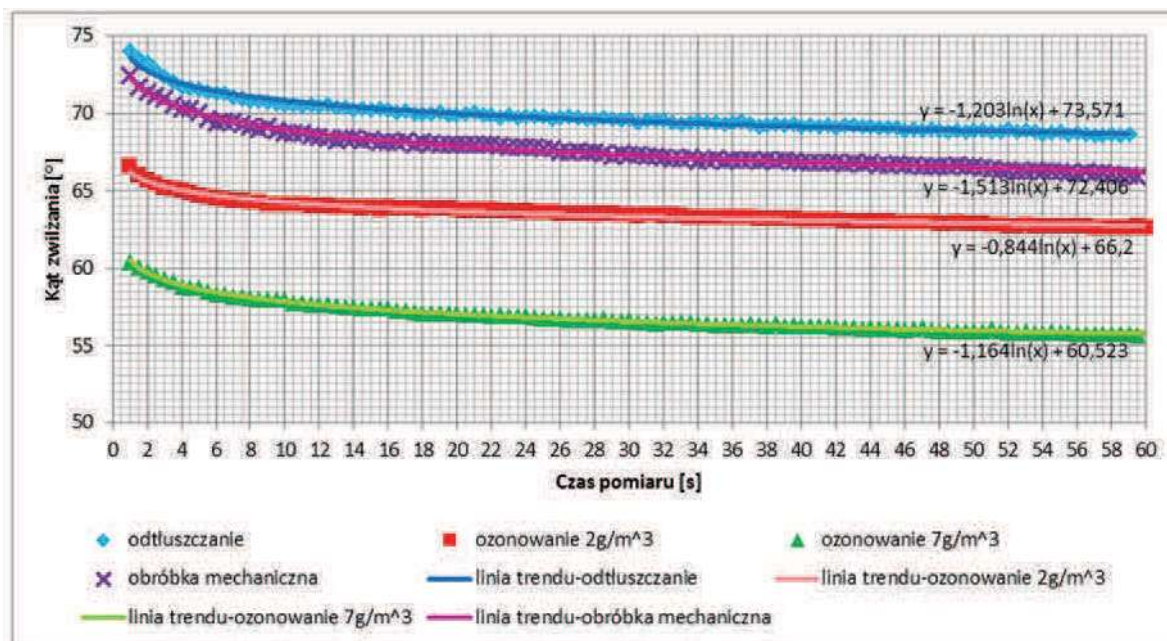


Rys. 2. Kropla pomiarowa podczas dynamicznego pomiaru kąta zwilżania na powierzchni badanego materiału: a) stali nierdzewnej 0H18N9T po obróbce mechanicznej b) poliamidu PA6 po obróbce mechanicznej

Fig. 2. Measured drop during the dynamic contact angle measurements on the surface of the tested material: a) steel 0H18N9T after abrasion b) polyamide PA6 after abrasion



Rys. 3. Zestawienie średnich wartości z pomiarów dynamicznego kąta wraz z liniami trendu dla stali 0H18N9T po różnych sposobach przygotowania powierzchni  
 Fig. 3. A comparison of average values of dynamic angle measurements with trend lines for steel 0H18N9T after the different methods of surface preparation



Rys. 4. Zestawienie średnich wyników pomiarów dynamicznego kąta wraz z liniami trendu dla poliamidu PA6 po różnych sposobach przygotowania powierzchni  
 Fig. 4. A comparison of average values of dynamic angle measurements with trend lines for polyamide PA6 after the different methods of surface preparation

powierzchni obliczono wartości średnie kąta zwilżania w określonych momentach pomiarowych z pięciu przeprowadzonych prób. Na rys. 3 i 4 przedstawiono krzywe obrazujące zmianę w czasie kąta zwilżania wraz z wyznaczonymi liniami trendu.

Z rys. 3 wynika, że największą zmienność wyników pomiarów kąta zwilżania uzyskano dla stali 0H18N9T po obróbce mechanicznej. Linie trendu wyznaczone na podstawie średnich pomiarów kąta dynamicznego po odłuszczeniu i ozonowaniu są równoległe. Na podstawie

położenia linii trendu można przypuszczać, że obróbką w największym stopniu poprawiającą zwilżalność stali jest ozonowanie. Wyznaczone linie trendu średnich z pomiarów dynamicznego kąta zwilżania dla poliamidu PA6 po różnych sposobach przygotowania powierzchni są równoległe, co przedstawiono na rys. 4. Nie zauważono większych zmian nachylenia wyznaczonych linii trendu. Dla poliamidu obróbką najkorzystniej wpływającą i poprawiającą zwilżalność podobnie jak dla badanej stali jest ozonowanie przy stężeniu ozonu wynoszącym  $7\text{g/m}^3$ .

Porównując otrzymane wykresy dla stali 0H18N9T i poliamidu PA6 można zauważyć, że w przypadku tworzywa polimerowego, czas w jakim stabilizuje się kropla cieczy jest dłuższy niż w przypadku stali, gdzie różnice pomiędzy kątami zwilżania na początku i na końcu pomiaru są niewielkie. Zobrazowane jest to otrzymanymi liniami trendu, która dla stali jest linią prostą, a dla poliamidu opisana jest funkcją logarymiczną. W przypadku poliamidu kąty zwilżania na końcu pomiaru osiągają wartości nawet o  $5^\circ$  niższe niż wartości na początku pomiaru, co może mieć wpływ na dokładność wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych w przypadku stosowania metod statycznych.

#### Podsumowanie

Prezentowane w pracy wykresy zmian w czasie kąta zwilżania opracowane dla stali 0H18N9T i poliamidu PA6 pozwalają stwierdzić, że obróbką poprawiającą w obu przypadkach zwilżalność jest ozonowanie w atmosferze ozonu  $7\text{g/m}^3$ . Po ozonowaniu otrzymano kąty zwilżania o najniższych wartościach. Obróbka mechaniczna stali 0H18N9T powoduje, że powierzchnia materiału jest gorzej zwilżana w porównaniu do ozonowania i odtłuszczenia. Linia trendu wyznaczona dla średnich wyników pomiarów kąta zwilżania na powierzchni obrabianej mechanicznie jest bardziej nachylona dla stali niż linie wyznaczone dla pozostałych sposobów przygotowania powierzchni. W tym przypadku kropla wody szybciej wnika w nierówności powierzchni, powstałe w wyniku zastosowanego przygotowania powierzchni, zwiększając wysycenie siłą wiązań powstałą w wyniku adhezji mechanicznej. Dla poliamidu PA6 czas stabilizacji kropli od momentu jej aplikacji jest dłuższy, a różnice między kątami zwilżania zmierzonymi na początku i końcu pomiaru są większe niż dla stali. Obliczona swobodna energia powierzchniowa na podstawie kąta zwilżania, którego wartość została odczytana w początkowej fazie pomiaru będzie osiągać inne wartości niż po ustabilizowaniu kropli cieczy na powierzchni materiału. Aby otrzymać wytrzymałe połączenie klejowe, klej należy dobrać na podstawie

wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej łączonych materiałów, dążąc do równej składowej swobodnej energii powierzchniowej kleju. Stosowanie dynamicznego kąta zwilżania jako miary przygotowania warstwy wierzchniej do zwilżania jest szczególnie zalecane przy dużej dynamice procesu zwilżania. Zastosowanie tej miary pozwala bowiem na lepsze zobrazowanie procesu rozplątywania kleju, co jest istotne szczególnie ze względu na adhezję mechaniczną.

#### Literatura

- [1] Ciecierska B., R. Perłowski. 2013. „Swobodna energia powierzchniowa wybranych materiałów lotniczych po obróbce laserowej”. *Technologia i Automatyka Montażu* (1): 56–62.
- [2] Domińczuk J. 2011. „Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych”. *Postęp Nauki i Techniki* (9): 28–37.
- [3] Hutera B. 2006. „Wpływ dodatku nieaktywnego rozcieńczalnika na wytrzymałość masy ze spoiwem epoksydowym”. *Archiwum Odlewnictwa* (18): 441–446.
- [4] Kłonica M., J. Kuczmaszewski. 2011. „Ozonowanie jako metoda aktywowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w operacjach klejenia”. *Technologia i Automatyka Montażu* (2): 38–46.
- [5] Kuczmaszewski J. 2006. „Fundamentals of metal-metal adhesive joint design”. Lublin University of Technology: Polish Academy of Sciences. Lublin Branch.
- [6] Bieliński D. i in. 2006. „Porównanie metod oznaczania statycznego kąta zwilżania powierzchni cieczą małowcząsteczkową”. *Problemy Eksploatacji* (1): 131–144.
- [7] Zielecka M. 2004. „Methods of contact angle measurement as a tool for characterization of wettability of polymers”. *Polimery* (5): 327–332.
- [8] Możaryn T., A. Lamenta, J. Kokowska. 2013. „Badanie zwilżalności w ocenie skuteczności impregnacji hydrofobizującej betonu”. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* (2): 3–12.
- [9] Starov V. M. et. al. 2002. „Spreading of Liquid Drops over Dry Porous Layers: Complete Wetting Case”. *Journal of Colloid and Interface Science* (252): 397–408.
- [10] Wege H. A. et. al. 2003. „Dynamic contact angle and spreading rate measurements for the characterization of the effect of dentin surface treatments”. *Journal of Colloid and Interface Science* (263): 162–169.

---

mgr inż. Anna Krawczuk – Wydział Inżynierii Produkcji, Katedra Eksploatacji Maszyn i Zarządzania Procesami Produkcyjnymi Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, ul. Głęboka 28, 20-612 Lublin, e-mail: anna.krawczuk@up.lublin.pl