

ANALIZA ZDOLNOŚCI KLEJU DO ZWILŻANIA POWIERZCHNI O OKREŚLONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH ENERGETYCZNYCH

Analysis of the ability of the adhesive to wet the surface with the specified energy properties

Jacek DOMIŃCZUK, Anna KRAWCZUK

Streszczenie: W artykule przedstawiono analizę zdolności zwilżania przez klej, o znanych właściwościach energetycznych, warstwy wierzchniej materiału o określonym stanie energetycznym. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono krzywe zwilżania, które przedstawiają graniczną wartość składowych swobodnej energii powierzchniowej cieczy zwilżającej, zapewniającej uzyskanie dobrego zwilżania. W ramach badań przeprowadzono również analizę możliwości osiągnięcia maksymalnej pracy adhezji między ciałem stałym a cieczą w przypadku zmian kąta zwilżania. Analiza ta pozwoliła na określenie na ile parametry badanego kleju odbiegają od idealnych, czyli takich, dla których napięcie powierzchniowe na granicy faz osiąga wartość minimalną. W oparciu o uzyskane wyniki badań stwierdzono, że znajomość stanu energetycznego warstwy wierzchniej oraz swobodnej energii powierzchniowej kompozycji klejowej, pozwala przeprowadzić szybką analizę poprawności doboru środka adhezyjnego do łączenia materiałów w celu uzyskania optymalnych właściwości adhezyjnych.

Słowa kluczowe: krzywe zwilżania, zwilżalność, praca adhezji, swobodna energia powierzchniowa

Abstract: The article presents an analysis of the ability of wetting the surface layer of material with a specific energy state by the adhesive with known energy properties. On the basis of the results wetting envelopes were determined, which present the maximum values of the components of surface free energy of the liquid ensuring a good wetting. The study also analyzes possibility of achieving maximum work of adhesion between the solid and liquid in the case of changes in the contact angle. This analysis allows to determine how the parameters of the tested adhesive deviate from the ideal, meaning those for which the surface tension at the interface reaches a minimum value. Based on the obtained results, it was found that knowledge of the energy state of the surface layer and the surface free energy of the adhesive composition allows to quickly analyze the correctness of the choice of adhesive for connecting the materials in order to obtain optimum adhesion properties.

Keywords: wetting envelopes, wettability, work of adhesion, surface free energy

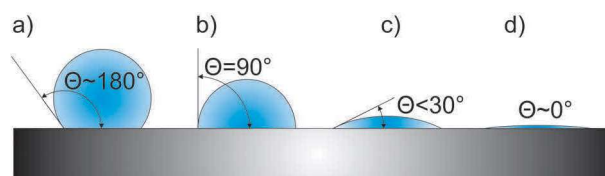
Wprowadzenie

Połączenia klejowe ze względu na swoje zalety są obecnie jedną z częściej stosowanych technik łączenia materiałów. Umożliwia ona łączenie materiałów o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych z utworzeniem złącza, które charakteryzuje się lepszymi właściwościami w porównaniu do konwencjonalnych technik łączenia [1, 9, 10].

W procesie klejenia bardzo ważną rolę odgrywa zjawisko powierzchniowego szczepiania się ciał w wyniku oddziaływania pola sił między atomami, z których zbudowana jest warstwa wierzchnia łączonych elementów. Aby uzyskać silną więź adhezyjną w połączeniu klejowym istotne jest zapewnienie dobrej zwilżalności materiału łączonego przez nanoszoną kompozycję łączącą [4].

Zwilżanie określane jest na podstawie analizy kąta utworzonego między styczną do zarysu powierzchni kropli a powierzchnią ciała stałego. W idealnym przypadku, gdy kąt zwilżania jest równy 0° i kropla cieczy całkowicie rozplywa się na powierzchni ciała stałego, utworzona więź adhezyjna umożliwia uzyskanie bardzo wytrzymałego połączenia klejowego (rys. 1). Najczęściej jednak dąży się do uzyskania zwilżalności zadowalającej, stosując odpowiednie przygotowanie powierzchni, zmieniające

składowe swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i zwiększające wysycenie siłą wiązań adhezyjnych. Zwilżalność dobra jest osiągana, gdy swobodna energia powierzchniowa cieczy zwilżającej jest mniejsza od energii ciała zwilżanego [2, 3, 5, 7, 8].



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

Sposób zachowania się cieczy na powierzchni ciała stałego jest istotny nie tylko w procesie klejenia, ale również w wielu innych dziedzinach, w których występują połączenia adhezyjne. Zdecydowana większość badań zwilżalności opiera się na analizie pomiarów kąta zwilżania,

przeprowadzonych typowymi cieczami takimi jak woda czy dijdometan [6]. W procesie klejenia powierzchnia zwilżana jest przez kompozycję klejową. Mając na uwadze złożoność procesów adhezyjnych [8] wydaje się, że najdokładniejsze wyniki jakościowe (związane z łączeniem materiałów) uzyska się stosując klej jako ciecz. Wyznaczenie składowych swobodnej energii powierzchniowej kompozycji kleju pozwala na przedstawienie krzywej zwilżania, stanowiącej podstawę do przeprowadzenia analizy zwilżalności. Na podstawie wyznaczonej krzywej można określić, jakimi składowymi swobodnej energii powierzchniowej powinien charakteryzować się materiał oraz jaką metodę przygotowania powierzchni zastosować, aby uzyskać połączenie o optymalnych właściwościach adhezyjnych dla konkretnego łączonego materiału przy zastosowaniu określonej kompozycji klejowej.

Metodyka badań

W celu przeprowadzenia analizy zdolności kleju do zwilżania powierzchni materiału o określonych właściwościach energetycznych, wyznaczono składowe swobodnej energii powierzchniowej wybranych kompozycji klejowych na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego metodą zwisającej kropli. Swobodna energia powierzchniowa została wyznaczona dla kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczami: PAC oraz Z1. Żywicę epoksydową Epidian 5 połączono z utwardzaczem PAC w stosunku masowym 1:1, natomiast z utwardzaczem Z1 w stosunku 10:1. Za pomocą strzykawki, dozowano krople kleju epoksydowego o objętości 20 μl i wykonywano po 20 pomiarów napięcia powierzchniowego. Określenia wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej dokonano na podstawie przecięcia krzywych zwilżania, wyznaczonych na podstawie pomiarów kąta zwilżania analizowanych klejów epoksydowych ze stałą DC01 z prostą swobodnej energii powierzchniowej odpowiedniego kleju.

W celu wyznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej środków adhezyjnych przeprowadzono pomiary kąta zwilżania kropli klejów epoksydowych na powierzchni stali DC01 o znanych właściwościach energetycznych. Za pomocą pipety automatycznej NICHIRYO Le-20 na powierzchni stali DC01 umieszczano krople kleju epoksydowego. Ustalono wielkość nanoszonej kropli na $5 \pm 0,02 \mu\text{l}$. Bezpośrednio po naniesieniu kropli przeprowadzano pomiary kąta zwilżania. Badana warstwa wierzchnia blach stalowych po odtłuszczeniu wykazuje całkowitą swobodną energię powierzchniową o wartości $30,3 \text{ mJ/m}^2$ przy składowej niepolarniej wynoszącej $28,3 \text{ mJ/m}^2$. Badanie stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali przeprowadzono w oparciu o metodę Owensa-Wendta [11]. Uwzględniając krótki czas życia mieszanek klejowych dla każdej z nich wykonano po 20 pomiarów kąta zwilżania na stali DC01. Do określenia składowych swobodnej energii powierzchniowej, niezbędnych do wyznaczenia krzywych zwilżalności, wykorzystano kąt średni obliczany na podstawie pomiarów

kąta zwilżania po lewej i prawej stronie zarysu kropli. Pomiary napięcia powierzchniowego oraz kątów zwilżania wykonano na urządzeniu DSA30 firmy KRÜSS.

Wyniki pomiarów

Wykonane pomiary napięcia powierzchniowego pozwoliły na wyznaczenie wartości swobodnej energii powierzchniowej wybranych klejów epoksydowych. Zmierzony kąt zwilżania dla wybranych kompozycji klejowych posłużył do wyznaczenia krzywej zwilżania. Składowe swobodnej energii powierzchniowej określono na podstawie punktu przecięcia krzywej zwilżania, wyznaczonej dla zmierzonego kąta zwilżania przez klej powierzchni materiału bazowego, z prostą reprezentującą wartość swobodnej energii powierzchniowej. Otrzymane wyniki składowych swobodnej energii powierzchniowej

Tabela 1. Zestawienie wyników swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla wybranych klejów epoksydowych
Table 1. Summary of results of surface free energy and its components for selected epoxy adhesives

Kompozycja klejowa	Średni kąt zwilżania [°]	Całkowita swobodna energia powierzchniowa [mJ/m ²]	Część polarna [mJ/m ²]	Część niepolarna [mJ/m ²]
Epidian 5 + PAC 1:1	85,11	39,6	33,3	6,3
Epidian 5 + Z1 10:1	73,29	36,6	27,4	9,2

Tabela 2. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowe poliamidu PA6
Table 2. Values of surface free energy and its components for PA6 polyimide

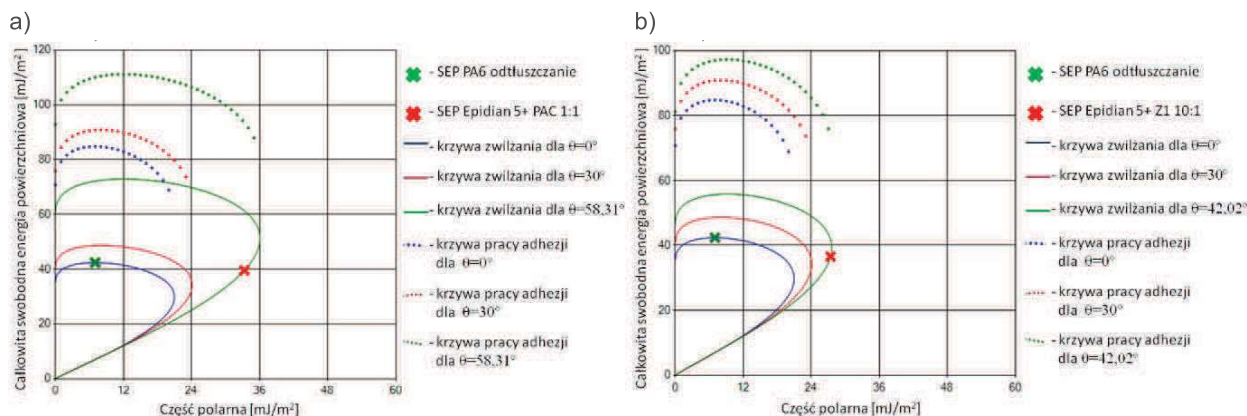
Przygotowanie powierzchni	Metoda Owensa-Wendta		
	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m ²]	Część polarna [mJ/m ²]	Część niepolarna [mJ/m ²]
Odtłuszczenie LOCTITE 7063	42,4	7,0	35,4
Ozonowanie stężenie ozonu 7 g/m ³ czas – 30 min	48,9	15,0	33,9
Obróbka mechaniczna papier ścierny o ziarnistości 320	45,9	4,1	41,8

oraz wartość całkowitą dla kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczami PAC oraz Z1 przedstawiono w tab. 1.

Analizę zdolności zwilżania przez klej (o znanych właściwościach energetycznych) warstwy wierzchniej materiału o określonym stanie energetycznym przeprowadzono dla próbek poliamidu PA6, poddanego wybranym sposobom przygotowania warstwy wierzchniej. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz składowych poliamidu PA6 przedstawiono w tab. 2.

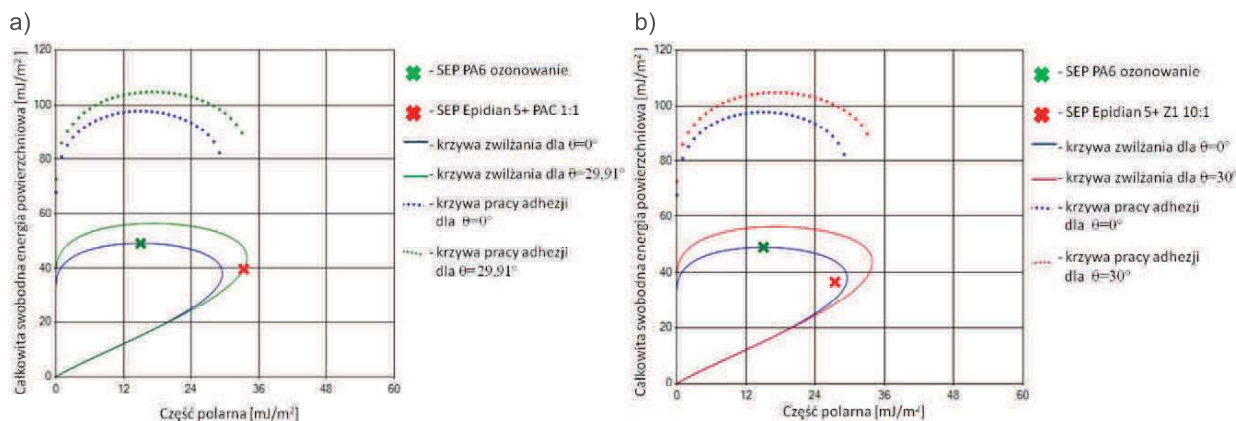
Na podstawie wyznaczonych wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej klejów oraz przeprowadzonych badań stanu energetycznego poliamidu PA6 wyznaczono krzywe zwilżania odpowiadające badanym materiałom. Prezentowane na rys. 2, rys. 3 i rys. 4 krzywe zwilżania przedstawiają graniczne odwzorowanie składowych swobodnej energii powierzchniowej cieczy, zapewniającej uzyskanie dobrego zwilżania oraz krzywe zwilżania klejów epoksydowych użytych w badaniach.

Z zaprezentowanych wykresów wynika, że dla poliamidu poddanego trzem różnym sposobom przygotowania powierzchni, najlepsze warunki zwilżania uzyskano dla kompozycji mieszanki żywicy epoksydowej z utwardzaczem Z1. W przypadku odtłuszczenia, ozonowania i obróbki mechanicznej, wartość swobodnej energii powierzchniowej i składowa polarna tego kleju wyznaczają na wykresach punkt, który znajduje się bliżej krzywych, obrazujących zwilżanie bardzo dobre i idealne niż punkty wyznaczone dla kompozycji żywicy epoksydowej z utwardzaczem PAC. Ozonowanie to sposób przygotowania powierzchni, który pozwolił teoretycznie na uzyskanie najmniejszych kątów zwilżania, co rekomenduje tę metodę do zastosowań praktycznych. Dla kleju epoksydowego z utwardzaczem PAC po ozonowaniu kąt zwilżania przyjmuje wartość $29,9^\circ$, natomiast dla kleju z utwardzaczem Z1 przy założeniu braku hydrofobowości powierzchni możliwe jest osiągnięcie zwilżania idealnego.



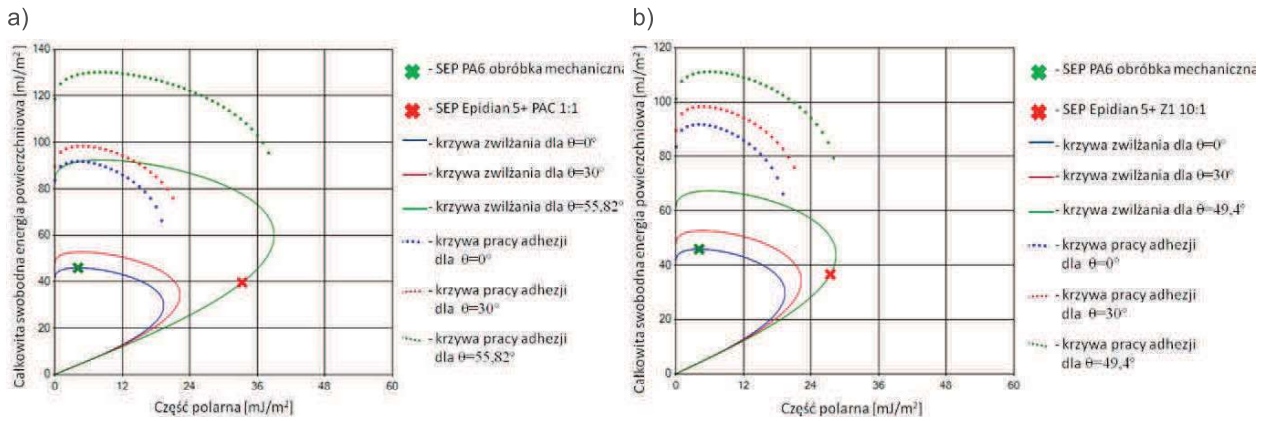
Rys. 2. Krzywe zwilżania oraz pracy adhezji wyznaczone dla poliamidu PA6 po odtłuszczeniu z zaznaczoną wartością swobodnej energii powierzchniowej kompozycji: a) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC, b) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1

Fig. 2. Wetting envelopes and curves of work of adhesion determined for polyamide PA6 after degreasing with marked value of surface free energy of the composition: a) Epidian 5 epoxy resin and PAC hardener, b) Epidian 5 epoxy resin and Z1 hardener



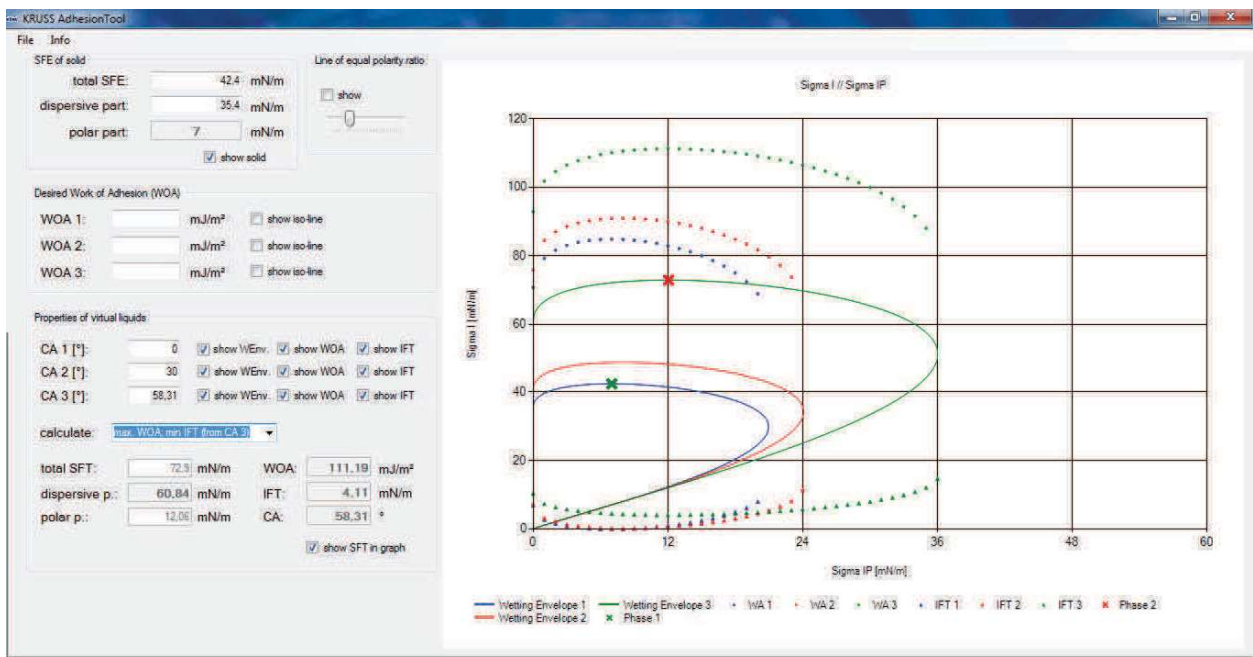
Rys. 3. Krzywe zwilżania oraz pracy adhezji wyznaczone dla poliamidu PA6 po ozonowaniu z zaznaczoną wartością swobodnej energii powierzchniowej kompozycji: a) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC, b) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1

Fig. 3. Wetting envelopes and curves of work of adhesion determined for polyamide PA6 after ozonation with marked value of surface free energy of the composition: a) Epidian 5 epoxy resin and PAC hardener, b) Epidian 5 epoxy resin and Z1 hardener



Rys. 4. Krzywe zwilżania oraz pracy adhezji wyznaczone dla poliamidu PA6 po obróbce mechanicznej z zaznaczoną wartością swobodnej energii powierzchniowej kompozycji: a) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC b) żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1

Fig. 4. Wetting envelopes and curves of work of adhesion determined for polyamide PA6 after machining with marked value of surface free energy of the composition: a) Epidian 5 epoxy resin and PAC hardener, b) Epidian 5 epoxy resin and Z1 hardener



Rys. 5. Arkusz kalkulacyjny służący wyznaczeniu maksymalnej pracy adhezji między powierzchnią poliamidu poddaną odtłuszczeniu a cieczą tworzącą na jego powierzchni kąt $\theta = 58,31^\circ$

Fig. 5. The spreadsheet used for determining the maximum work of adhesion between the surface of the polyamide subjected to a degreasing and liquid forming on its surface an angle $\theta = 58,31^\circ$

Na podstawie wyznaczonych krzywych pracy adhezji określono również wartości maksymalnej pracy adhezji między ciałem stałym a cieczą, która tworzy na powierzchni materiału kąt zwilżania o określonej wartości (rys. 5). W tab. 3 przedstawiono zestawienie wyników obliczeń.

Prezentowane na rysunkach wykresy pozwalają na określenie czy istnieje możliwość modyfikacji kleju, służącej zwiększeniu wartości pracy adhezji tak, aby osiągała ona wartość maksymalną przy ustalonym kącie zwilżania. Przy maksymalnej wartości pracy adhezji

osiągana jest jednocześnie minimalna wartość napięcia międzyfazowego. W przypadku analizowanych sposobów przygotowania powierzchni wartości pracy adhezji wyznaczone dla kątów zwilżania utworzonych między materiałem a kroplami klejów, nie osiągają wartości odpowiadających maksymalnym, co daje możliwość modyfikacji składu kleju w kierunku osiągnięcia optymalnych właściwości adhezyjnych. W omawianych przypadkach modyfikacja powinna przebiegać w kierunku zmniejszenia składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej kleju.

Tabela 3. Wartości maksymalnej pracy adhezji między ciałem stałym a cieczą tworzącą na powierzchni materiału określony kąt zwilżania

Table 3. The maximum values of the work of adhesion between the solid and the liquid forming on the material surface a specified contact angle

Sposób przygotowania powierzchni	Kąt zwilżania [°]	Maksymalna praca adhezji [mJ]	Praca adhezji Epidian 5 + PAC [mJ]	Praca adhezji Epidian 5 + Z1 [mJ]
Odtłuszczenie LOCTITE 7063	58,31	111,19	60,4	-
	42,02	97,31	-	63,79
Ozonowanie stężenie ozonu 7 g/m ³ czas – 30 min	29,91	104,78	73,93	-
	0	97,8	-	75,87
Obróbka mechaniczna papier ścierny o ziarnistości 320	65,81	117,56	55,82	-
	49,4	111,2	-	60,4

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań zdolności zwilżania mieszanek żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC oraz Z1 powierzchni materiałów konstrukcyjnych poddanych wybranym sposobom przygotowania powierzchni, określono kąty zwilżania, jakie wyznaczone byłyby po naniesieniu kropeł analizowanych klejów na analizowane powierzchnie. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej odpowiednim klejem do łączenia poliamidu PA6, poddanego różnym sposobom przygotowania powierzchni jest klej epoksydowy na bazie żywicy Epidian 5 z utwardzaczem Z1. Punkty charakteryzujące ten klej leżą najbliżej krzywych zwilżania, odpowiadającym kątomu dobrego zwilżania. Dla żywicy z utwardzaczem PAC wykazano gorszą zwilżalność badanych powierzchni. Wykazano, że ozonowanie powierzchni najkorzystniej wpływa na zwilżalność, co powinno zapewnić najwyższą wytrzymałość połączenia z uwagi na największe wysycenie sił wiązań atomowych oraz dobrą zwilżalność. Z przeprowadzonej analizy wynika również, że w celu zapewnienia idealnej zwilżalności należy dążyć do zmniejszenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kompozycji klejowych do wartości zbliżonych wartościom swobodnej energii powierzchniowej materiałów łączonych lub zastosować odpowiedni sposób przygotowania powierzchni, który spowoduje zwiększenie wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej poliamidu. W przypadku odtłuszczenia, ozonowania i obróbki mechanicznej, w celu zapewnienia maksymalnej pracy adhezji, wymagana jest modyfikacja kleju w kierunku zmniejszenia jego składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej.

Analiza swobodnej energii powierzchniowej klejów epoksydowych dla materiału konstrukcyjnego, poddanego wybranym sposobom przygotowania powierzchni, pozwoliła na przeprowadzenie szybkiej analizy zdolności kleju do zwilżania powierzchni materiałów. Znając składowe swobodnej energii powierzchniowej kleju można określić (bez konieczności przeprowadzania badań niszczących), czy będzie on zdolny dobrze zwilżyć powierzchnię łączonego materiału oraz jaka wartość pracy adhezji zostanie osiągnięta. Prezentowana analiza pozwala na określenie konfiguracji klej-powierzchnia, pozwalających na osiągnięcie optymalnych właściwości adhezyjnych.

LITERATURA

- [1] Chomiak M., J. Stabik. 2014. „Badania kąta zwilżania napelnaczy węglowych żywicami epoksydowymi”. *Przetwórstwo Tworzyw* (2): 174–181.
- [2] Ciecierska B., R. Pełowski. 2013. „Swobodna energia powierzchniowa wybranych materiałów lotniczych po obróbce laserowej”. *Technologia i Automatyzaacja Montażu* (1): 56–62.
- [3] Domińczuk J., A. Serwin. 2014. „Analiza stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali OH18N9T i poliamidu PA6 po wybranych sposobach przygotowania powierzchni do klejenia”. *Technologia i Automatyzaacja Montażu* (4): 42–46.
- [4] Domińczuk J. 2011. „Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych”. *Postęp Nauki i Techniki* (9): 28–37.
- [5] Domińczuk J. 2012. „Wpływ stanu energetycznego warstwy wierzchniej na wytrzymałość połączenia adhezyjnego”. *Postępy Nauki i Techniki* (13): 30–36.
- [6] Janssen D. et al. 2006. “Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide”. *Thin Solid Films* (4): 1433–1438.
- [7] Kłonica M., J. Kuczmazewski. 2012. „Wpływ stężenia ozonu na stan energetyczny warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V”. *Inżynieria Materiałowa* (4): 328–332.
- [8] Krawczuk A., J. Domińczuk. 2015. „Analiza możliwości wykorzystania krzywych zwilżania do optymalizacji procesów adhezyjnych”. *Technologia i Automatyzaacja Montażu* (4): 43–47.
- [9] Kuczmazewski J. 2006. “Fundamentals of metal-metal adhesive joint design”. Lublin University of Technology: Polish Academy of Sciences. Lublin Branch.
- [10] Mirski Z., T. Piwowarczyk. 2008. „Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości”. *Przegląd Spawalnictwa* (8): 12–21.
- [11] Żenkiewicz M. 2007. „Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych”. *Polimery* (52): 760–767.

Dr inż. Jacek Domińczuk – Wydział Mechaniczny, Instytut Technologicznych Systemów Informatycznych Politechniki Lubelskiej, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: j.dominczuk@pollub.pl

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