

ENERGIA POWIERZCHNIOWA WYBRANYCH KLEJÓW EPOKSYDOWYCH

The surface energy of the selected epoxy adhesives

Jacek DOMIŃCZUK, Anna KRAWCZUK, Józef KUCZMASZEWSKI

S t r e s z c z e n i e: W artykule przedstawiono wyniki pomiarów swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla wybranych środków adhezyjnych. Badania przeprowadzono dla kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z dwoma utwardzaczami: PAC oraz Z1. Podstawą do określenia swobodnej energii powierzchniowej były pomiary kąta zwilżania materiału o określonym stanie energetycznym warstwy wierzchniej przez wybrane kleje epoksydowe. Pomiar stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiału bazowego przeprowadzono w oparciu o metodę Owena-Wendta. W pracy przedstawiono analizę uzyskanych wyników pomiarów kąta zwilżania oraz wyznaczonej swobodnej energii powierzchniowej. W wyniku przeprowadzonych prac określono parametry energetyczne, jakie powinna mieć wierzchnia warstwa materiału łączonego, aby proces zwilżania przebiegał w sposób optymalny.

S ł o w a k l u c z o w e: swobodna energia powierzchniowa, kąt zwilżania, kleje epoksydowe,

A b s t r a c t: The article presents the results of measurements of surface free energy and its components for selected adhesives. The research were carried out for the epoxy resin composition Epidian 5 with two hardeners: PAC and Z1. The basis for determining the surface free energy were measurements of the contact angle on the material with a specific energy state of the surface layer wetted by selected epoxy adhesives. Measurement of the energy of the surface layer of the base material were carried out using the Owens-Wendt method. The paper presents an analysis of the results of measurements of contact angle and the determined surface free energy. As a result of the work parameters of energy were specified, which should have a surface layer of the connected material, in order to the wetting process proceeds in an optimal way.

K e y w o r d s: surface free energy, contact angle, epoxy adhesives

Wprowadzenie

Szerokie zastosowanie technologii klejenia wymaga od konstruktorów uwzględnienia wielu czynników, wpływających na wytrzymałość połączenia. Projektując połączenie klejowe zwracana jest uwaga nie tylko na czynniki technologiczne czy konstrukcyjne, ale również materiałowe, jak i warunki w jakich połączenie będzie eksploatowane (rys. 1) [1-5].

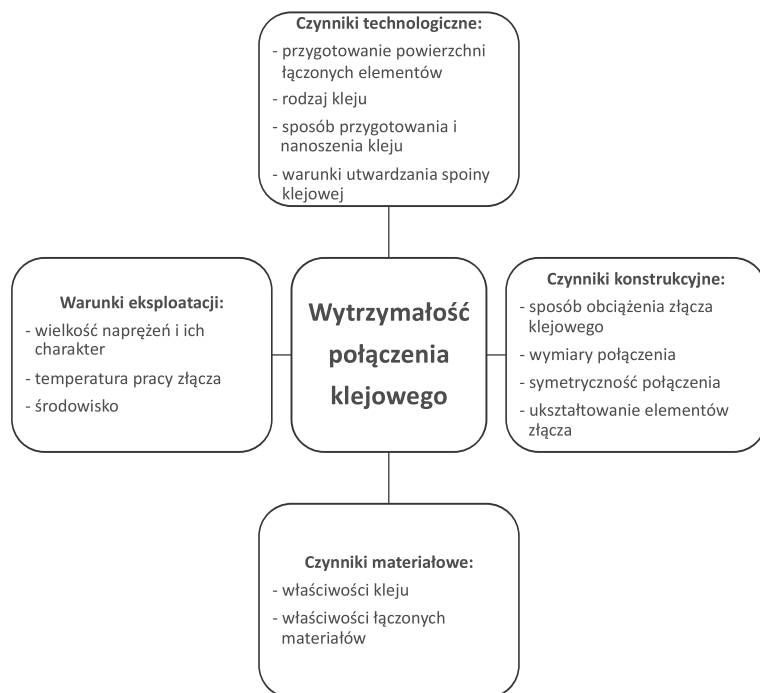
Analizując wytrzymałość połączenia klejowego, najczęściej brane są pod uwagę czynniki, które należą do grupy czynników technologicznych i konstrukcyjnych. Autorzy wielu prac skupiają się na analizie wpływu przygotowania powierzchni łączonych materiałów na wytrzymałość utworzonego złącza. Etap ten jest bardzo ważny z punktu widzenia jakości połączenia klejowego. Stosowanie odpowiedniego przygotowania powierzchni ma na celu możliwie najpełniejsze wykorzystanie właściwości adhezyjnych kleju do konkretnego elementu łączonego, zwłaszcza jego właściwości fizykochemicznych. Jak wskazują liczne badania, sposób przygotowania powierzchni jest czynnikiem, który istotnie wpływa na zwilżalność i wartość swobodnej energii powierzchniowej materiału. [6-9].

W połączeniach klejowych ważne jest, aby powierzchnie charakteryzowały się wysoką swobodną energią powierzchniową, co zapewnia uzyskanie wytrzymałego złącza klejowego. W procesie zapewnienia maksymalnych sił adhezji na granicy faz kleju i materiału łączonego istotne jest również, aby energia powierzchniowa kleju,

który zwilża materiał, była niższa od swobodnej energii powierzchniowej ciała zwilżanego. Ważne jest również zachowanie odpowiednich proporcji pomiędzy składowymi swobodnej energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego [10]. Dla zapewnienia odpowiedniej zwilżalności i właściwości adhezyjnych istotne jest nie tylko określenie energii powierzchniowej modyfikowanej warstwy materiału, ale również poznanie składowych swobodnej energii powierzchniowej kleju. Znając właściwości energetyczne kleju i materiału na który będzie nanoszona kompozycja klejowa, można w dalszym kroku, bez konieczności przeprowadzania badań niszczących, określić prawidłowość doboru kleju w aspekcie zdolności zwilżania do łączonych określonych materiałów.

Metodyka badań

Swobodna energia powierzchniowa została wyznaczona dla dwóch kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczami PAC oraz Z1 w stanie ciekłym. Wartość swobodnej energii powierzchniowej wyznaczono na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego mieszanek żywicy epoksydowej z utwardzaczami, stosując metodę wiszącej kropli. W tym celu żywicę epoksydową Epidian 5 połączono z utwardzaczem PAC w stosunku masowym 1:1, natomiast z utwardzaczem Z1 w stosunku 10:1. Po wymieszaniu składników za pomocą strzykawki przez przekręcenie śruby regulacyjnej o 180°, dozowano kroplę o objętości 20 μl i wykonano pomiary napięcia powierzchniowego. Ze względu



Rys. 1. Czynniki wpływające na wytrzymałość połączenia klejowego
Fig. 1. Factors influencing the strength of the adhesive joint

Tabela 1. Średnie wyniki pomiarów kąta zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej stali DC01 otrzymane metodą Owens-Wendta
Table 1. The average results of contact angle measurements and the value of surface free energy of S235JR steel obtained by the Owens-Wendt method

| STAL DC01 | | | | |
|--------------------------|-------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| Średni kąt zwilżania [°] | | Metoda Owens-Wendta | | |
| Woda | Dijodometan | Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m ²] | Część polarna [mJ/m ²] | Część niepolarna [mJ/m ²] |
| 92,2 | 57,5 | 30,3 | 2,0 | 28,3 |

Tabela 2. Uśrednione wartości pomiarów kąta zwilżania oraz wyznaczona wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowe dla wybranych klejów epoksydowych
Table 2. The average values of contact angle measurements and determined values of the surface free energy and its components for the chosen 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 | 85,1 | 39,6 | 33,3 | 6,3 |
| Epidian 5 + Z1 10:1 | 73,3 | 36,6 | 27,4 | 9,2 |

na krótki czas przydatności mieszanek klejowych, wykonano po 20 pomiarów napięcia powierzchniowego dla obu założonych klejów epoksydowych.

W celu określenia składowych swobodnej energii powierzchniowej wykonano pomiary kąta zwilżania dla założonych klejów epoksydowych na materiale o znanych właściwościach energetycznych, na podstawie których wyznaczono krzywe zwilżania, pozwalające na określenie przybliżonej wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Przed przystąpieniem do pomiarów kąta zwilżania dla założonych klejów epoksydowych wyznaczono swobodną energię powierzchniową materiału bazowego stosując metodę Owens-Wendta. Na próbce materiału bazowego – stali DC01 umieszczano krople wody oraz diiodometanu o pojemności 4 µl. Dla każdej z cieczy pomiarowych wykonano po 30 pomiarów kąta zwilżania. W tab. 1 przedstawiono otrzymane średnie kąty zwilżania oraz obliczoną swobodną energię powierzchniową stali DC01.

Po wykonaniu pomiarów napięcia powierzchniowego i obliczeniu swobodnej energii powierzchniowej materiału bazowego przystąpiono do wyznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z dwoma utwardzaczami PAC oraz Z1. Wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej wyznaczono, jako punkt przecięcia prostej, reprezentującej uśrednioną wartość 20 przeprowadzonych pomiarów napięcia powierzchniowego z krzywą zwilżania wyznaczoną na podstawie uśrednionej wartości 20 pomiarów kąta zwilżania, wyznaczonego dla odpowiedniego kleju epoksydowego na powierzchni stali DC01.

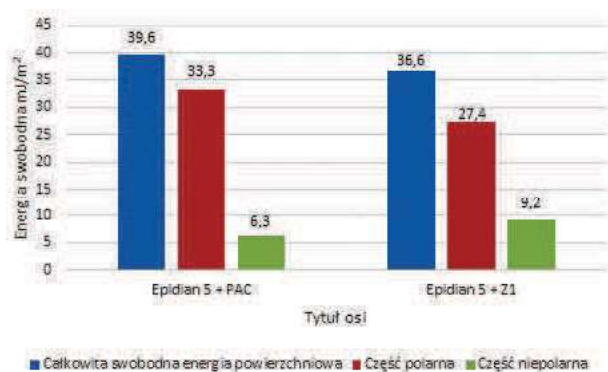
Pomiary napięcia powierzchniowego, kąta zwilżania kropeł kleju na stali DC01 oraz kąta zwilżania dwiema cieczami dla materiału bazowego wykonano na urządzeniu DSA30 firmy KRÜSS, z wykorzystaniem automatycznego modułu pozyskiwania i analizy wyników.

Wyniki pomiarów

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów napięcia powierzchniowego określono wartość swobodnej energii powierzchniowej kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC



Rys. 2. Tabela pomiarów napięcia powierzchniowego dla kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1
 Fig. 2. Table of surface tension for composition Epidian 5 epoxy resin and Z1 hardener



Rys. 3. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla badanych klejów epoksydowych
 Fig. 3. Summary of values surface free energy and its components for the tested epoxy adhesives

oraz Z1. Na rys. 2 przedstawiono przykładową tabelę pomiarów napięcia powierzchniowego.

W tab. 2 oraz na rys. 3 przedstawiono otrzymane uśrednione wartości kąta zwilżania oraz odpowiadające im wartości swobodnej energii powierzchniowej i przybliżone wartości składowych dla analizowanych mieszanek klejowych, wyznaczonych jako punkt przecięcia krzywej zwilżania i prostej, odpowiadającej wartości swobodnej energii powierzchniowej.

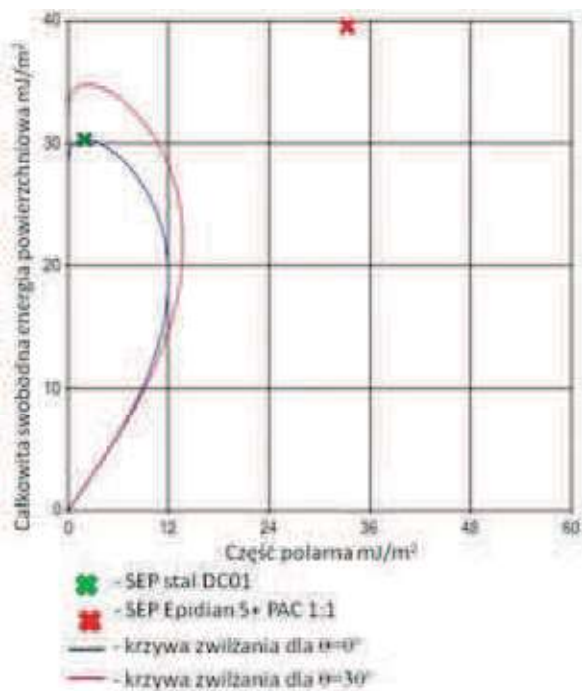
Z przedstawionego wykresu (rys. 3) wynika, że żywica epoksydowa Epidian 5 wymieszana z utwardzaczem PAC charakteryzuje się większą całkowitą swobodną energią powierzchniową w porównaniu do mieszanki żywicy z utwardzaczem Z1. Całkowita swobodna energia powierzchniowa kleju epoksydowego na

bazie żywicy Epidian 5 z utwardzaczem PAC wynosi 39,6 mJ/m², a z utwardzaczem Z1 36,6 mJ/m². Porównując składowe swobodnej energii powierzchniowej, decydujące o jakości połączenia stwierdzono, że składowa polarna mieszanki żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC przyjmuje wartość 33,3 mJ/m², co stanowi ok. 84,1% całkowitej wartości swobodnej energii powierzchniowej. Kompozycja żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1 charakteryzuje się niższą wartością składowej polarnej wynoszącą 27,4 mJ/m², a jej udział w wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej wynosi 74,9%. Wartość składowej niepolarniej mieszanki żywicy epoksydowej z utwardzaczem Z1 jest wyższa niż z utwardzaczem PAC i wynosi 9,2 mJ/m².

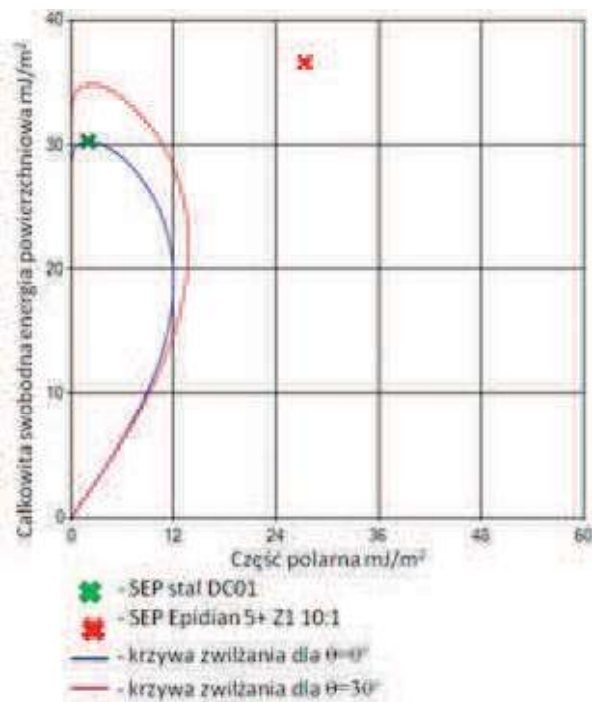
Na podstawie określonych składowych swobodnej energii powierzchniowej stali DC01 wyznaczono krzywe zwilżania przedstawiające zakres wartości swobodnej energii powierzchniowej, w tym jej składowych, jakie powinien mieć materiał zwilżany, aby osiągnąć najbardziej korzystne warunki zwilżania przez badane kompozycje (rys. 4-6).

Analizując krzywe zwilżania wyznaczone dla stali DC01 oraz krzywe napięcia międzyfazowego można określić swobodną energię powierzchniową i jej składowe, cieczy zwilżającej, zapewniającej najbardziej korzystne warunki zwilżania lub zwilżanie z określoną wartością kąta zwilżania, uwzględniając osiągnięcie minimalnego napięcia międzyfazowego.

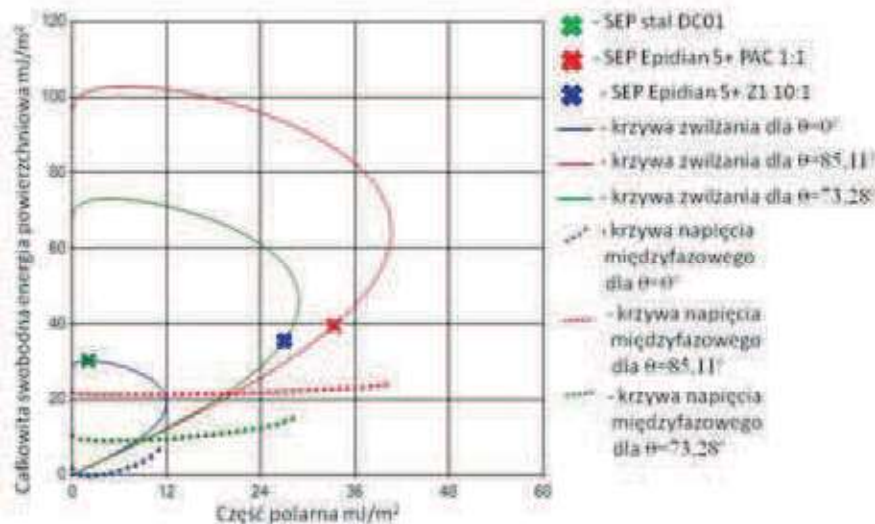
W przypadku zwilżania najbardziej skutecznego, cechy energetyczne kleju powinny znajdować się na krzywej zwilżania oznaczonej kolorem niebieskim (rys. 6), a napięcie międzyfazowe powinno przyjąć wartość minimalną. W przypadku łączenia stali DC01 klejem



Rys. 4. Krzywe zwilżania wyznaczone dla stali DC01 z zaznaczoną wartością swobodnej energii powierzchniowej kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC
Fig. 4. The wetting envelopes determined for DC01 steel with marked value of surface free energy of composition Epidian 5 epoxy resin and PAC hardener



Rys. 5. Krzywe zwilżania wyznaczone dla stali DC01 z zaznaczoną wartością swobodnej energii powierzchniowej kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1
Fig. 5. The wetting envelopes determined for DC01 steel with marked value of surface free energy of composition Epidian 5 epoxy resin and Z1 hardener



Rys. 6. Krzywe zwilżania oraz krzywe napięcia międzyfazowego wyznaczone dla stali DC01 z zaznaczonymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej badanych klejów epoksydowych
Fig. 6. The wetting envelopes and interfacial tension curves determined for DC01 steel with marked values of surface free energy of the tested epoxy adhesives

zapewniającym lepsze zwilżanie powierzchni materiału jest klej na chemicznej podstawie żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1. Wyznaczona krzywa napięcia międzyfazowego dla kąta wynoszącego $\theta=73,3^\circ$ osiąga wartość minimalną równą 9,3 mN/m. Wartość napięcia

międzyfazowego w miejscu odnoszącym się do punktu wyznaczonego przez swobodną energię powierzchniową i składową polarną dla kleju z utwardzaczem Z1 wynosi 19,8 mN/m.

Punkt wyznaczony przez składowe swobodnej energii powierzchniowej dla kleju epoksydowego na chemicznej podstawie żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC jest oddalony od punktu wyznaczonego dla mieszanki żywicy z utwardzaczem Z1 o wartość całkowitej swobodnej energii powierzchniowej równą 3 mJ/m² oraz wartość składowej polarnej wynoszącą 5,9 mJ/m². Krzywa napięcia międzyfazowego wyznaczona dla kąta zwilżania $\theta=85,11^\circ$

osiąga minimalną wartość równą 21,5 mN/m. Natomiast wartość napięcia międzyfazowego dla punktu wyznaczonego przez swobodną energię powierzchniową i składową polarną dla kompozycji żywicy z utwardzaczem PAC wynosi 26,5 mN/m. Osiągnięcie najlepszych właściwości

adhezyjnych podczas klejenia mieszanką żywicy epoksydowej z utwardzaczem PAC można otrzymać zmniejszając wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kleju epoksydowego oraz składowej polarnej, aż do osiągnięcia minimalnego napięcia międzyfazowego lub zastosować odpowiedni sposób przygotowania powierzchni, zwiększający swobodną energię powierzchniową – szczególnie składową polarną.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pomiarów napięcia powierzchniowego dla wybranych dwóch klejów epoksydowych, pozwoliły na określenie wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych. Było to możliwe dzięki wykorzystaniu materiału, dla którego wcześniej wyznaczono wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych. Kompozycja żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC charakteryzuje się większą wartością całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz składową niepolarną w porównaniu do kompozycji z utwardzaczem Z1. Wartość całkowita swobodnej energii powierzchniowej kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC wynosi $39,6 \text{ mJ/m}^2$, a jej składowa polarna $33,3 \text{ mJ/m}^2$. Natomiast dla kompozycji z utwardzaczem Z1 odpowiednio $36,6 \text{ mJ/m}^2$ oraz $27,4 \text{ mJ/m}^2$. Porównując udział wartości składowej niepolarniej w wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej można zauważyć, że w przypadku kompozycji z utwardzaczem PAC udział składowej polarnej jest większy i wynosi ok. 84,1%.

W procesie klejenia, w korzystnym przypadku relacji energetycznych kleju i materiału łączonego, energia powierzchniowa kleju, który zwilża materiał, powinna być niższa od swobodnej energii powierzchniowej ciała zwilżanego. Uwzględniając fakt, iż klej epoksydowy jest substancją o właściwościach polarnych, ważne jest zachowanie jak najmniejszej różnicy między wartością swobodnej energii powierzchniowej kleju i ciała stałego oraz zachowanie odpowiednich proporcji pomiędzy składowymi. Umożliwia to osiągnięcie jak najlepszych właściwości adhezyjnych.

W celu zapewnienia odpowiedniego zwilżania oraz osiągnięcia jak najlepszych właściwości adhezyjnych punkt wyznaczony przez całkowitą swobodną energię powierzchniową oraz składową polarną cieczy zwilżającej powinien znajdować się jak najbliżej krzywej wyznaczającej jak najkorzystniejsze zwilżanie. Punkty znajdujące się nad krzywą tego nie zapewniają, a w miarę zbliżania się do początku układu współrzędnych polepsza się zwilżalność materiału. Ważne jest również, aby osiągnąć minimalne napięcie międzyfazowe między cieczą a ciałem stałym dla określonego kąta zwilżania.

Wyznaczone składowe swobodnej energii powierzchniowej stali DC01 posłużyły do opracowania krzywych zwilżania, zawierających punkty wyznaczone przez składowe swobodnej energii powierzchniowej obu

analizowanych klejów epoksydowych. Analizując zdolność zwilżania należy stwierdzić, że bardziej odpowiednim klejem do wykonywania połączeń jest klej na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza Z1. Wartość swobodnej energii powierzchniowej tej kompozycji jest bardziej zbliżona do wartości swobodnej energii powierzchniowej stali DC01 niż kompozycji żywicy z utwardzaczem PAC. Napięcie międzyfazowe odnoszące się do punktu wyznaczonego przez wartość swobodnej energii powierzchniowej kleju epoksydowego z utwardzaczem Z1 wynosi $9,3 \text{ mN/m}$, natomiast dla kleju epoksydowego z utwardzaczem PAC $21,53 \text{ mN/m}$. Analizując różnice między minimalnymi wartościami napięcia międzyfazowego wyznaczonymi dla odpowiednich kątów zwilżania a wartościami wyznaczonymi dla punktów odnoszących się do wartości swobodnej energii powierzchniowej i składowej polarnej klejów można zauważyć, że w przypadku kleju epoksydowego z utwardzaczem PAC, różnica między tymi wartościami jest mniejsza niż dla kleju epoksydowego z utwardzaczem Z1.

Łączenie materiałów kompozycją żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem PAC wymaga zastosowania odpowiedniego sposobu przygotowania powierzchni. Ma ono na celu zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej materiału do takiego stanu, aby odpowiadał on punktowi, który leży najbliżej wyznaczonej krzywej zwilżania określanego jako najbardziej korzystne dla stosowanego kleju epoksydowego. Tak określona wartość swobodnej energii powierzchniowej zapewni uzyskanie optymalnych właściwości adhezyjnych i utworzenie wytrzymałego połączenia.

Znajomość właściwości energetycznych klejów epoksydowych umożliwi przeprowadzenie analizy prawidłowości doboru środka łączącego materiały, szczególnie w przypadku klejenia materiałów różniących się właściwościami energetycznymi. Pozwoli również na weryfikację prawidłowości zastosowania odpowiedniego sposobu przygotowania powierzchni materiałów w celu zapewnienia dobrego zwilżania przez klej, co jest istotne z uwagi na wytrzymałość połączenia adhezyjnego [11].

LITERATURA

- [1] Domińczuk J., A. Serwin. 2014. „Analiza stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali OH18N9T i poliamidu PA6 po wybranych sposobach przygotowania powierzchni do klejenia”. *Technologia i Automatyka Montażu* (4): 42–46.
- [2] Domińczuk J. 2011. „Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych”. *Postępy Nauki i Techniki* (9): 28–37.
- [3] Domińczuk J. 2012. „Wpływ stanu energetycznego warstwy wierzchniej na wytrzymałość połączenia adhezyjnego”. *Postępy Nauki i Techniki* (13): 30–36.
- [4] Domińczuk J. 2011. „Wpływ wybranych czynników konstrukcyjnych i technologicznych na wytrzymałość połączeń klejowych”. *Postępy Nauki i Techniki* (10): 14–26.

- [5] Kłonica M., J. Kuczmaszewski. 2012. „Wpływ stężenia ozonu na stan energetyczny warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V”. *Inżynieria Materiałowa* (4): 328–332.
- [6] Krawczuk A., J. Domińczuk. 2015. „Analiza możliwości wykorzystania krzywych zwilżania do optymalizacji procesów adhezyjnych”. *Technologia i Automatykacja Montażu* (4): 43–47.
- [7] Kuczmaszewski J. 2006. “Fundamentals of metal-metal adhesive joint design”. Lublin University of Technology: Polish Academy of Sciences.
- [8] Kuczmaszewski J. 1995. „Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali”. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.
- [9] Lucas F.M. da Silva et al. 2009. „Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints”. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (6): 621–632.
- [10] Mirski Z., T. Piwowarczyk. 2008. „Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości”. *Przegląd Spawalnictwa* (8): 12–21.
- [11] Rudawska A., M. Czarnota. 2011. „Wpływ operacji odtłuszczenia na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej oraz wytrzymałość połączeń klejowych blach miedzianych”. *Postępy Nauki i Techniki* (8): 137–147.

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

Mgr inż. Anna Krawczuk – Wydziału 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

Prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski – Wydział Mechaniczny Politechniki Lubelskiej, Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: j.kuczmaszewski@pollub.pl