

ANNA RUDAWSKA

Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny
Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
e-mail: a.rudawska@pollub.pl

Swobodna energia powierzchniowa i struktura geometryczna powierzchni wybranych kompozytów epoksydowych^{*)}

Streszczenie — Scharakteryzowano kompozyty polimerowe jako materiały konstrukcyjne, ze szczególnym uwzględnieniem znaczenia ich swobodnej energii powierzchniowej oraz struktury geometrycznej powierzchni. Przedmiotem badań były trzy rodzaje kompozytów epoksydowych różniących się napelniającym wzmacniającym (szklany, aramidowy, grafitowy). Swobodną energię powierzchniową (γ_s) kompozytów oraz jej składowe — polarną i dyspersyjną (odpowiednio γ_s^p i γ_s^d) — scharakteryzowano metodą Owensa—Wendta, a strukturę geometryczną powierzchni próbek oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Wartości γ_s , niezależnie od rodzaju składnika wzmacniającego, są raczej duże (44—46 mJ/m²), co oznacza dobre właściwości adhezyjne. Wyraźne różnice w charakterze struktury geometrycznej powierzchni (np. stopień jej falistości lub chropowatości) nie znajdują odbicia w wartości γ_s .

Słowa kluczowe: kompozyty epoksydowe, napelniacze wzmacniające, swobodna energia powierzchniowa, struktura geometryczna powierzchni.

SURFACE FREE ENERGY AND GEOMETRIC STRUCTURES OF THE SURFACES OF SELECTED EPOXY COMPOSITES

Summary — Polymeric composites have been characterized as constructional materials. The significance of surface free energy and geometric structure of the surface was emphasized. Three types of epoxy composites differing in reinforcing fillers (glass, aramid or graphite ones) (Table 1) were subjects of investigations. Surface free energy (γ_s) of the composite and its polar and dispersive components (γ_s^p and γ_s^d , respectively) were characterized by Owens-Wendt method (Fig. 1—3). Geometric structures of the samples' surfaces were evaluated with use of scanning electron microscope (SEM) (Fig. 4—6). The values of γ_s are rather high independently on the reinforcing component used (44—46 mJ/m²) what means good adhesive properties. Clear differences in geometric structures of the samples' surfaces (e.g. the degrees of waviness or roughness) do not reflect γ_s values.

Key words: epoxy composites, reinforcing fillers, surface free energy, geometric structure of the surface.

KOMPOZYTY POWIERZCHNIOWE JAKO MATERIAŁ KONSTRUKCYJNY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Kompozyty stały się obecnie bardzo rozpowszechnionymi materiałami konstrukcyjnymi, tworząc ich dużą i zróżnicowaną grupę [1—5]. Jedną z istotnych zalet jest tu możliwość projektowania właściwości użytkowych według potrzeb [6—8]. Występuje duża różnorodność rodzajów składników wykorzystywanych do wytwarzania kompozytów — zarówno osnowy żywicznej, jak i wzmocnienia. Ta druga grupa składników różni się

kształtem i wymiarami cząstek [9—12]. Znane są też różne technologie wytwarzania kompozytów [1, 13—16]. Jednakże wszystkie kompozyty konstrukcyjne mają wspólną cechę, mianowicie dobre wskaźniki wytrzymałościowe, uzyskiwane dzięki odpowiedniemu doborowi składników.

Istnieją dwie główne grupy właściwości kompozytów: sumaryczne (addytywne) oraz wynikowe (synergiczne) [1]. Właściwości sumaryczne, zależne od rodzaju oddziaływania zewnętrznego, można przewidzieć (określić) w przypadku większości kompozytów, natomiast zagadnienie prognozowania ich właściwości wynikowych jest bardzo skomplikowane (por. [1]). Oczywiście, użytkowe właściwości kompozytów można jednak w praktyce regulować wykorzystując skutki perio-

^{*)} Artykuł oparty na treści referatu przedstawionego w ramach XII Profesorskich Warsztatów Naukowych, Toruń-Bachotek, 4—6 czerwca 2007 r.

dyczności ich struktury, zjawisk powierzchniowych na granicy między składnikami, stopnia rozdrobnienia cząstek tych składników, zjawiska relaksacji itp. [1, 13, 17–19].

Wykorzystywanie kompozytów w praktyce wymaga znajomości metod przewidywania ich właściwości; metody takie mogą wykazywać różny stopień dokładności ze względu zarówno na trudności w stworzeniu dostatecznie zgodnego z rzeczywistością modelu materiału złożonego, jak i na niedoskonałość realizacji opracowanego modelu w procesach wytwarzania. Podstawowym jednak warunkiem uzyskania zamierzonych właściwości kompozytu jest odpowiednie powiązanie ze sobą jego składników.

Dobór właściwego kompozytu zależy przede wszystkim od warunków jego eksploatacji. Na przykład, gdy jest oczekiwana odpowiednio duża odporność na ścieranie lub odporność na działanie wysokiej temperatury wykorzystuje się kompozyty o osnowie metalicznej, natomiast w niższej temperaturze można stosować kompozyty polimerowe. Jako materiały do pracy w wysokiej temperaturze są też używane kompozyty o osnowie ceramicznej [1].

Istotną cechą kompozytów stanowią właściwości adhezyjne ich warstwy wierzchniej, albowiem elementy konstrukcyjne wykonane z kompozytów bardzo często łączy się z wykorzystaniem techniki klejenia. Dlatego ważne jest poznanie charakterystyki adhezyjnej warstwy wierzchniej kompozytów, którą określa się często na podstawie wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [20–22].

SEP to jedna z funkcji termodynamicznych opisująca stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów i będąca charakterystyczną wielkością właściwą każdemu ciału [21]. Odzwierciedla ona specyficzny stan niezerównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch ośrodków.

Swobodną energię powierzchniową coraz częściej wykorzystuje się jako miarę właściwości adhezyjnych [21, 23–26]. Właściwości takie odgrywają istotną rolę np. w procesach klejenia, kitowania, malowania, lakierowania itp., a ich znajomość pozwala na wstępne prognozowanie wytrzymałości połączeń adhezyjnych.

Istotnym zagadnieniem w analizie charakterystyki adhezyjnej badanych powierzchni jest sposób ich przygotowania, dzięki któremu można konstytuować odpowiednie właściwości adhezyjne. Niektóre wyniki badań dotyczących tego problemu przedstawiono w publikacjach [21, 27–29].

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości adhezyjnych powierzchni trzech wybranych kompozytów epoksydowych na podstawie pomiarów kątów zwilżania prowadzących do wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych, a także scharakteryzowanie struktury geometrycznej powierzchni tych kompozytów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano próbki wykonane z kompozytów szklano-epoksydowych, aramidowo-epoksydowych oraz grafitowo-epoksydowych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Kompozyty pochodzą z PZL Świdnik SA.

Tabela 1. Charakterystyka badanych materiałów
Table 1. Characteristics of the materials studied

Lp. ^{*)}	Nazwa materiału ^{**)}
1.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach 300×300 mm z tkaniny szklano-epoksydowej „3200—120” (0,14 mm), kierunek ułożenia — dowolny
2.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach jw. z tkaniny szklano-epoksydowej „3200—7781” (0,3 mm), kierunek ułożenia — dowolny
3.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach jw. z tkaniny aramidowo-epoksydowej „KV-EP 285 199-46-003” (0,3 mm), kierunek ułożenia — dowolny
4.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach jw. z tkaniny aramidowo-epoksydowej „KV-EP 285 199-46-002” (0,3 mm), kierunek ułożenia — dowolny
5.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach jw. z tkaniny grafitowo-epoksydowej „GR-EP 199-45-005” (0,24 mm), kierunek ułożenia — dowolny
6.	Próbki spolimeryzowane o wymiarach jw. z tkaniny grafitowo-epoksydowej „GR-EP 199-45-003” (0,33 mm), kierunek ułożenia — dowolny

^{*)} Numery próbek przywoływane w dalszym tekście.

^{**)} Materiały dwuwarstwowe, w nawiasach grubość jednej warstwy.

Wymienione kompozyty wykorzystuje się w przemyśle lotniczym, wykonując z nich różne elementy konstrukcyjne stosowane w budowie samolotów.

Metody badań

Swobodna energia powierzchniowa

Do określenia swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) wykorzystano metodę Owensa—Wendta [21, 24, 30]. Zastosowano przy tym dwie cieczy pomiarowe — bipolarną (wodę destylowaną) i apolarną (dijodometan) — o znanym napięciu powierzchniowym oraz znanych wartościach składowych polarnej (γ_s^p) i składowej dyspersyjnej (γ_s^d) swobodnej energii powierzchniowej. Woda destylowana jest cieczą silnie polarną, gdyż wartość jej składowej polarnej wynosi 51 mJ/m², a składowej dyspersyjnej — 21,8 mJ/m². Składowe swobodnej energii powierzchniowej diodometanu wynoszą odpowiednio: polarna = 2,3 mJ/m², dyspersyjna = 48,5 mJ/m² [21].

Składowe γ_s^d i γ_s^p badanych materiałów oblicza się z zależności (1) i (2) na podstawie wartości kątów zwilżania Θ :

$$\left(\gamma_s^d\right)^{0,5} = \frac{\gamma_d(\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \Theta_w + 1)}{2 \left[\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right]} \quad (1)$$

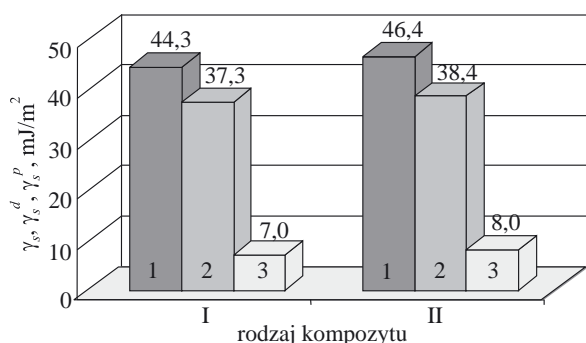
$$\left(\gamma_s^p\right)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (2)$$

gdzie: γ_s^d — składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, γ_s^p — składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, γ_d — swobodna energia powierzchniowa diiodometanu, γ_d^d — składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_d^p — składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_w — swobodna energia powierzchniowa wody, γ_w^d — składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody, γ_w^p — składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody, Θ_d — kąt zwilżania diiodometanem, Θ_w — kąt zwilżania wodą.

Do pomiarów odpowiednich wartości Θ zastosowano metodę bezpośredniego pomiaru kąta, jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej z badaną powierzchnią, wykorzystując program do komputerowej analizy obrazu „NIS-Elements D” [31].

Struktura geometryczna powierzchni

Oceny geometrycznej powierzchni badanych kompozytów przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM oraz na podstawie uzyskanych profilogramów powierzchni.



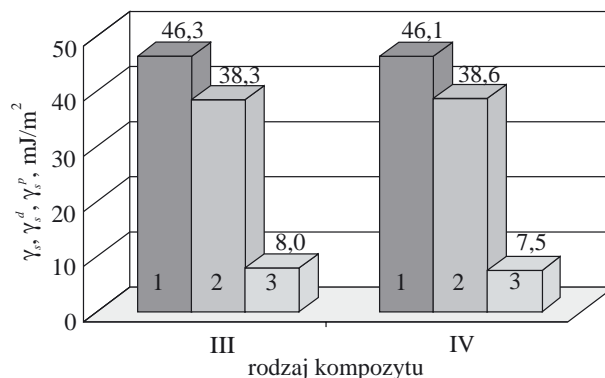
Rys. 1. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s , seria 1) oraz jej składowe: dyspersyjna (γ_s^d , seria 2) i polarna (γ_s^p , seria 3) kompozytów szklano-epoksydowych: I — kompozyt nr 1, II — kompozyt nr 2 [32] (numery kompozytów por. Tabela 1)

Fig. 1. Surface free energy (γ_s , series 1) and its components: dispersive (γ_s^d , series 2) and polar one (γ_s^p , series 3) of glass/epoxy composites: I — composite 1, II — composite 2 [32] (numbers of composites — see Table 1)

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

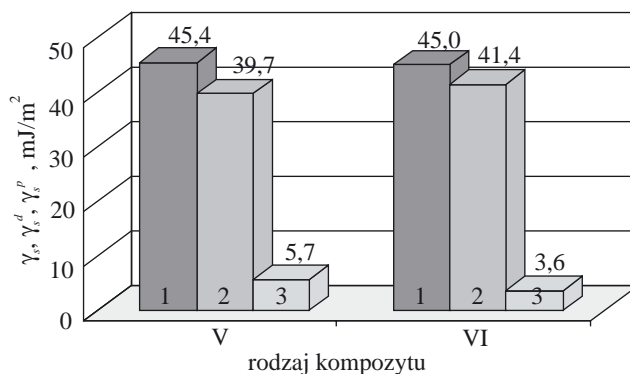
Swobodna energia powierzchniowa

Wartości swobodnej energii powierzchniowej badanych kompozytów oraz jej składowych przedstawiono na rys. 1—3. Tak więc, brak jest istotnych różnic w uzyskanych wartościach dotyczących różnych kompozytów.



Rys. 2. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s , seria 1) oraz jej składowe: dyspersyjna (γ_s^d , seria 2) i polarna (γ_s^p , seria 3) kompozytów aramidowo-epoksydowych: III — kompozyt nr 3, IV — kompozyt nr 4 (numery kompozytów por. Tabela 1)

Fig. 2. Surface free energy (γ_s , series 1) and its components: dispersive (γ_s^d , series 2) and polar one (γ_s^p , series 3) of aramid/epoxy composites: III — composite 3, IV — composite 4 (numbers of composites — see Table 1)



Rys. 3. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s , seria 1) oraz jej składowe: dyspersyjna (γ_s^d , seria 2) i polarna (γ_s^p , seria 3) kompozytów grafitowo-epoksydowych: V — kompozyt nr 5, VI — kompozyt nr 6 (numery kompozytów por. Tabela 1)

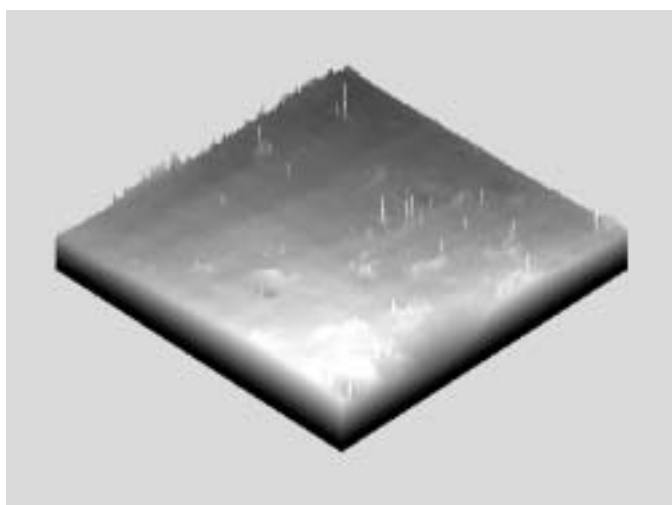
Fig. 3. Surface free energy (γ_s , series 1) and its components: dispersive (γ_s^d , series 2) and polar one (γ_s^p , series 3) of graphite/epoxy composites: V — composite 5, VI — composite 6 (numbers of composites — see Table 1)

W każdym przypadku, niezależnie od rodzaju kompozytu składowa dyspersyjna była znacznie większa niż składowa polarna (ponad 80 % ogólnej wartości SEP). Najmniejsze wartości składowej polarnej SEP wykazują kompozyty grafitowo-epoksydowe.

Struktura geometryczna powierzchni

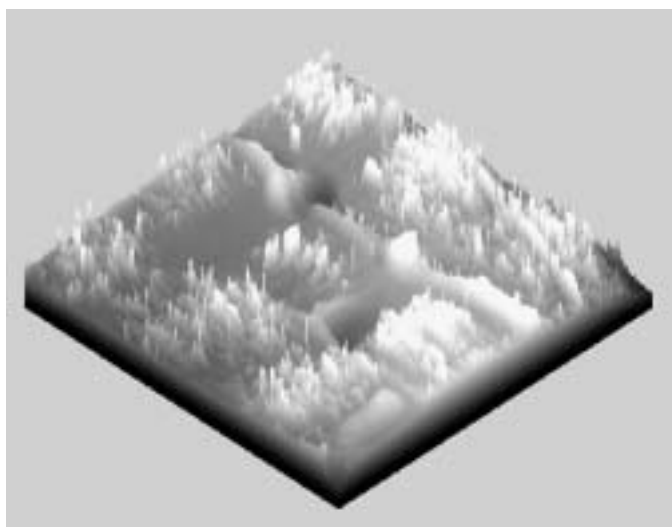
Wyniki badań metodą SEM przedstawiają rys. 4—6. Obrazy topografii omawianych kompozytów wyraźnie różnią się między sobą. Widoczne są wyraźne obszary, w których znajdują się włókna (aramidowe na rys. 5 oraz grafitowe na rys. 6). Najmniejszym zróżnicowaniem topografii powierzchni charakteryzuje się kompozyt szklano-epoksydowy (rys. 4), co potwierdzają również badania wizualne. Nie obserwuje się tu wyraźnych włókien na powierzchni, jak w przypadku np. kompozytu grafitowo-epoksydowego.

Warto podkreślić, że mimo wyróżniającej się odmiennej struktury geometrycznej powierzchni kompozytu



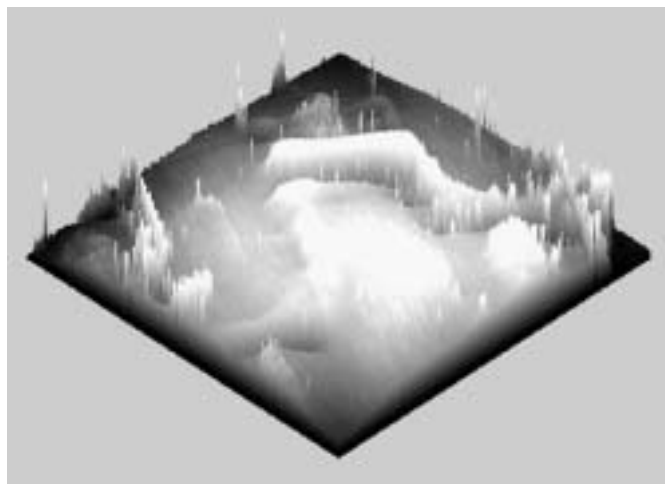
Rys. 4. Struktura powierzchni kompozytu szklano-epoksydowego (SEM, próbka nr 1 wg tabeli 1), powiększenie $\times 55$.

Fig. 4. Surface structure of glass/epoxy composite (SEM, sample 1, according Table 1, magnification 55 times)



Rys. 5. Struktura powierzchni kompozytu aramidowo-epoksydowego (SEM, próbka nr 3 wg tabeli 1), powiększenie $\times 55$.

Fig. 5. Surface structure of aramid/epoxy composite (SEM, sample 3, according Table 1, magnification 55 times)



Rys. 6. Struktura powierzchni kompozytu grafitowo-epoksydowego (SEM, próbka nr 6 wg tabeli 1), powiększenie $\times 55$.

Fig. 6. Surface structure of graphite/epoxy composite (SEM, sample 6, according Table 1, magnification 55 times)

szklano-epoksydowego nie występuje, jak już wspomniano, odbicie istnienia tej struktury w postaci istotnej różnicy w wartościach swobodnej energii powierzchniowej.

Profilogramy powierzchni kompozytów, zwłaszcza kompozytu grafitowo-epoksydowego, obrazują jej falistość, która nie jest tu jednak wyraźniejsza niż na obrazach SEM. Chropowatość tego kompozytu opisują poniższe dane liczbowe:

— wzdłuż próbki: chropowatość maksymalna $3,36 \mu\text{m}$, średnia arytmetyczna odchylenia profilu chropowatości $0,68 \mu\text{m}$;

— w poprzek próbki: chropowatość maksymalna $53,1 \mu\text{m}$, średnia arytmetyczna odchylenia profilu chropowatości $6,42 \mu\text{m}$.

W przypadku powierzchni falistej dokonuje się niekiedy pomiaru kąta zwilżania na odcinku prostym falistości, badania obejmują bowiem pomiary kąta zwilżania kilku kropli cieczy, które mogą przecież znajdować się w różnych częściach takiej powierzchni. Jest to przyczyną faktu, że pomimo znacznych wizualnych różnic w topografii powierzchni, z uwzględnieniem jej charakterystyki geometrycznej, różnice w uzyskanej wartości swobodnej energii powierzchniowej nie są zbyt duże. Oczywiście, w interpretacji wyników pominięty został aspekt fizycznych i chemicznych właściwości poszczególnych składników analizowanych kompozytów a przedstawione rozważania dotyczą jedynie aspektu geometrycznej specyfiki powierzchni.

PODSUMOWANIE

Uzyskane w opisywanej pracy wyniki świadczą o tym, że badane kompozyty epoksydowe, niezależnie od rodzaju składnika wzmacniającego, charakteryzują się dość znaczną wartością swobodnej energii powierzch-

chniowej, mieszczącą się w przedziale 44–46 mJ/m². Ponieważ SEP tworzyw polimerowych według różnych źródeł wynosi z reguły od 20 do 56 mJ/m² [21, 27, 28], są to więc jedne z większych wartości SEP, co oznacza lepsze właściwości adhezyjne. Można zatem uważać, iż w przypadku klejenia takich kompozytów istnieją lepsze warunki energetyczne do uzyskania trwałego połączenia niż w przypadku innych tworzyw polimerowych, o mniejszej wartości swobodnej energii powierzchniowej (choć nie jest to jedyny czynnik warunkujący uzyskanie trwałego połączenia adhezyjnego).

Na uwagę zasługują też stwierdzone nieduże różnice w uzyskanych wartościach SEP pomimo odmiennych obrazów SEM powierzchni kompozytów — falistości kompozytów ze wzmocniaczem aramidowym lub grafitowym oraz jej braku w przypadku szklanego środka wzmocniającego.

W dalszych badaniach przewiduje się zestawienie wartości SEP a także struktury geometrycznej powierzchni kompozytów polimerowych z wytrzymałością połączeń klejowych na ich podstawie.

LITERATURA

- Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Wittemberg-Perzyk D., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
- Praca zbiorowa (red. Sikora R.): „Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne”, Wyd. PL, Lublin 2006.
- Dobrzyński L.: „Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”, WNT, Warszawa 2006.
- Park S. -J., Cho M. -S., Lee J. -R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2000, **226**, 60.
- Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polimery* 2007, **52**, 524.
- Zaborski M., Piotrowska M., Żakowska Z.: *Polimery* 2006, **51**, 534.
- Sterzyński T., Ślędz I.: *Polimery* 2007, **52**, 443.
- Piğłowski J., Kiorsnowski A., Dołęga J.: *Polimery* 2006, **51**, 704.
- Kaczmar J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 722.
- Galeski A., Piorkowska E.: *Polimery* 2007, **52**, 323.
- Ryszkowska J., Zawadzak E., Hreniak D., Stręk W., Kurzydłowski K. J.: *Polimery* 2007, **52**, 340.
- Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
- Lee J., Drzal L. T.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2005, **25**, 398.
- Gołębiewski J., Różański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.
- Majchrzak Z., Lipczyński J.: *Polimery* 2007, **52**, 190.
- Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Wyd. Uczelniane PL, Lublin 1991.
- Wang C., Huang Y. D., Wang B.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2006, **26**, 206.
- da Silva L. F. M., Adams R. D.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2007, **27**, 227.
- Benard Q., Fois M., Grisel M.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2005, **25**, 404.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* 2007, **52**, 453.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 584.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
- Hołysz L.: *J. Mat. Sci.* 2000, **35**, 6081.
- Gonzalez-Martin M. L., Labajos-Brocano L., Jańczuk B., Bruque J. M., Gonzalez-Garcia C. M.: *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **240**, 467.
- Bernard Q., Fois M., Grisel M., Laurens P.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2006, **26**, 534.
- Zahao Q., Wang C., Lui Y., Wang S.: *Int. J. Adh. Adhesives* 2007, **27**, 85.
- Rudawska A., Kuczmazewski J.: „Klejenie blach ocynkowanych”, Wyd. Uczelniane PL, Lublin 2005.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 760.
- Instrukcja obsługi programu „NIS-Elements D” firmy Nikon 2006.
- Rudawska A.: Zeszyty Naukowe Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu, XII Profesorskie warsztaty Naukowe: „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Toruń 2007, nr specjalny, czerwiec 2007, str. 191.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006—2009 jako projekt badawczy nr 3T10C02730.