

Oliwia TRZASKA*, Anna DMITRUK, Łukasz KORNACKI,
Roman M. WRÓBLEWSKI, Jacek W. KACZMAR

Politechnika Wroclawska, Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki,
Zespół Tworzyw Sztucznych; ul. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław; * e-mail: oliwia.trzaska@pwr.edu.pl

Zastosowanie żywic epoksydowych jako warstw pro-adhezyjnych w wytwarzaniu kompozytów polimer-metal metodą wtryskiwania

*W artykule przedstawiono zagadnienia związane z kompozytami hybrydowymi polimer-metal wytwarzanymi metodą wtryskiwania. Przedstawiono wpływ przygotowania powierzchni ze stali DC01 na adhezję tworzywa sztucznego do metalu. Najlepsze wyniki uzyskano dla powierzchni stalowych poddanych obróbce fizyczno-chemicznej (obróbka strumieniowo-ścierna przy pomocy cząstek elektrokorundu F 80 oraz trawienie w 15% roztworze kwasu fosforowego (V) – H_3PO_4). Celem zwiększenia adhezji specyficznej na granicy faz polimer-metal zaproponowano zastosowanie żywic epoksydowych jako warstw pro-adhezyjnych. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozycji epoksydowych poddanych modyfikacji fizycznej (dodatek napętniacza w postaci elektrokorundu szlachetnego białego F 1200 w proporcji 1:1 względem masy żywicy epoksydowej).
Słowa kluczowe: kompozyty hybrydowe polimer – metal, żywice epoksydowe, adhezja, wtryskiwanie*

THE APPLICATION OF EPOXY RESINS AS THE PRO-ADHESION INTER-LAYERS IN THE MANUFACTURING OF THE POLYMER-METAL COMPOSITES DURING INJECTION MOULDING PROCESS. The present article is focused on polymer – metal hybrid composites manufactured during injection moulding process. The influence of DC01 steel surface preparation on the polymer to metal adhesion process is discussed. The best results were obtained for the steel surfaces prepared by physical and chemical methods (the sand blasting with the use of the F 80 alumina particles and etching in the 15% solution of phosphoric acid). The epoxy resins were proposed as the pro-adhesion inter-layers to increase the strength of the specific adhesion at the polymer-metal interface. The best results were obtained for the epoxy compositions which had been modified with use physical methods (by adding the F 1200 alumina filler in proportion 1:1 to mass epoxy resin).

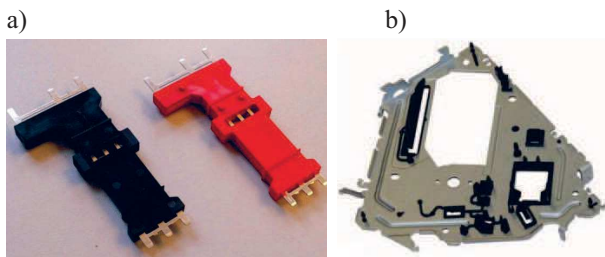
WSTĘP

Kompozyty hybrydowe polimer-metal stanowią rozwijającą się grupą materiałów kompozytowych. Wraz z ich rosnącą popularnością pojawiają się również zagadnienia związane z metodami wytwarzania takich kompozytów. Problemem związanym z wytwarzaniem połączeń adhezyjnych polimer-metal jest aspekt łączenia ze sobą tak różnych materiałów jak tworzywo polimerowe i metal.

W przypadku łączenia gotowych elementów wykonanych z tworzyw polimerowych

z kształtkami metalowymi, stosowane są takie rozwiązania jak modyfikacja powierzchni tworzywa sztucznego (np. z użyciem plazmy [1]), czy też łączenie elementów z tworzywa sztucznego z nagrzanymi do odpowiedniej temperatury elementami metalowymi. Jednakże zastosowanie metody wtryskiwania eliminuje możliwość uprzedniej modyfikacji powierzchni polimeru.

Jednym ze sposobów łączenia elementów polimer-metal w procesie wtryskiwania, w skali „makro”, jest zaprojektowanie w powierzchni blachy systemu otworów, przez któ-

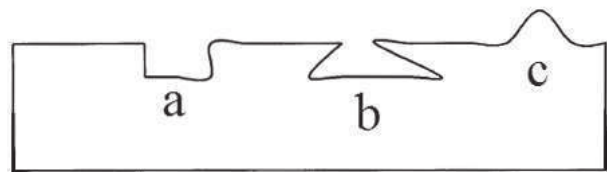


Rys. 1. Elementy hybrydowe polimer-metal wykonane w oparciu o technologię a) Insert oraz b) Outsert [3]

re tworzywo sztuczne zostanie „przetryśnięte”, tworząc swego rodzaju nity. Wiąże się to z ingerencją zarówno w kształtkę metalową jak i w wykonanie odpowiedniego projektu formy wtryskowej. Innym sposobem jest też „obtrysnięcie” krawędzi kształtki metalowej tworzywem sztucznym, uzyskując w ten sposób trwałe złącze mechaniczne. Metody te wykorzystuje się między innymi w technologiach Insert i Outsert (Rys. 1a i 1b) [2].

Rozwiązaniem problemu słabej adhezji pomiędzy powierzchnią metalową a wtryskiwanym materiałem polimerowym może być odpowiednia preparacja powierzchni metalowej, zarówno na poziomie kształtowania jej profilu, jak również poprzez zmianę właściwości chemicznych. Ingerencja we właściwości chemiczne powierzchni kształtki metalowej (z zastosowaniem procesów trawienia) ściśle związana jest z charakterystyką powstałych wcześniej tlenków metalu podczas procesu wytwarzania blachy [4]. Niezbędnym zatem zabiegiem jest zastosowanie odpowiednich warstw pośrednich (np. w postaci promotorów adhezji) umożliwiających wytworzenie złączy adhezyjnych pomiędzy powierzchnią blachy a wtryskiwanym tworzywem polimerowym.

Przed przystąpieniem do nakładania na powierzchnię metalową warstw pro-adhezyjnych, niezbędne jest również przygotowanie odpowiedniego jej profilu, zwiększając w ten sposób udział adhezji mechanicznej w procesie łączenia na poziomie „mikro”. Liczne monografie [5-7] omawiają wpływ zarówno samej chropowatości powierzchni oraz kształtu jej profili (Rys.2.), oraz poruszają zjawisko jej



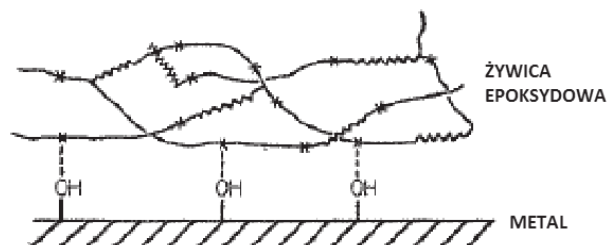
Rys. 2. Wpływ profilu nierówności powierzchni na możliwość mechanicznego ząbienia się warstwy adhezyjnej (jest to możliwe tylko w przypadku kształtu oznaczonego jako „b”) [5]

zwilżalności na możliwość mechanicznego ząbienia się warstwy adhezyjnej w powierzchniach łączonych.

ŻYWICE EPOKSYDOWE

Zastosowanie żywic epoksydowych oraz klejów jako warstw pro-adhezyjnych podyktowane zostało ich dobrym zwilżaniem wielu materiałów, a zwłaszcza metali. Właściwości te wykorzystywane są w procesach klejenia z zastosowaniem klejów na bazie związków epoksydowych. Ponadto charakteryzują się one dobrymi właściwościami mechanicznymi, odpornością termiczną i chemiczną oraz niskim skurczem przetwórczym [4,8].

Żywice epoksydowe stanowią grupę polimerów zaliczaną do duroplastów. Są to związki, w których cząsteczkach występują co najmniej dwie grupy epoksydowe, które ulegają procesowi sieciowania, w wyniku którego powstają nietopliwe i nierozpuszczalne w związkach chemicznych materiały polimerowe [9].



Rys. 3. Schemat oddziaływań chemicznych pomiędzy żywicą epoksydową a czystą powierzchnią warstwy metalu; oznaczenia: x – grupy polarne; — – żywica epoksydowa; w w – utwardzacz [4]

W procesie sieciowania biorą udział przede wszystkim ugrupowania epoksydowe i w zależności od zastosowanych utwardzaczy udział ten zwiększa się czasem również o grupy hydroksylowe [9,10]. Natomiast za proces adhezji żywicy epoksydowej do powierzchni metalu odpowiedzialne są tlenki występujące na powierzchni metalu oraz grupy polarne żywicy (jak ugrupowania hydroksylowe i eterowe), tworzące wiązania wodorowe (oddziaływania o charakterze elektromagnetycznym) [4] (Rys. 3.).

ZŁĄCZA ADHEZYJNE POMIĘDZY ŻYWICĄ EPOKSYDOWĄ A POWIERZCHNIĄ BLACHY METALOWEJ

Rodzaj zastosowanej żywicy epoksydowej związany jest z zastosowaniem odpowiedniego utwardzacza. Wpływa on nie tylko na same warunki procesu sieciowania żywicy, ale determinuje też właściwości mechaniczne utwardzonego tworzywa, a tym samym złącza adhezyjnego polimer-metal. Wiele prac poświęcono zagadnieniom wpływu środków sieciujących oraz warunków procesu sieciowania na charakterystykę wytworzonego złącza [11-15].

Do czynników wpływających na charakterystykę wytrzymałościową złącza, poza składem kompozycji żywica epoksydowa – utwardzacz (w którym należy uwzględnić rodzaj utwardzacza oraz jego stosunek wagowy względem żywicy epoksydowej) wymienić należy:

- sposób przygotowania powierzchni łączonych,
- sposób przeprowadzania sieciowania (etapowość, np. utwardzanie jednoetapowe przez 7 dni, sieciowanie dwuetapowe – z tzw. dotwardzaniem),
- temperaturę procesu (podczas nakładania kompozycji klejowej, temperatury poszczególnych etapów sieciowania),
- wilgotność otoczenia (podczas wykonywania złączy, podczas procesu sieciowania),
- grubość spoiny klejowej,
- rodzaj złącza klejowego poddawanego badaniom wytrzymałościowym (np. typ za-

kładki w złączach poddawanych testom na wytrzymałość na ścinanie).

W przypadku kompozycji żywica epoksydowa – utwardzacz modyfikować można zarówno jej skład chemiczny (np. poprzez dodatek odpowiednich rozpuszczalników, plastyfikatorów), jak również można stosować modyfikacje fizyczne (np. poprzez dodatek odpowiednich napełniaczy proszkowych jak: proszek aluminium, krzemionka, elektrokorund [12,15]).

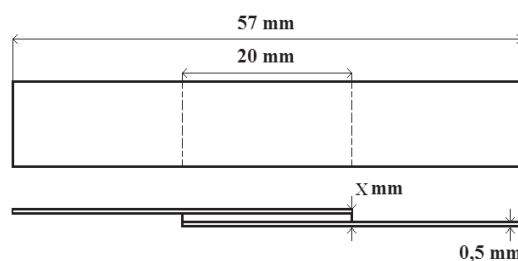
ZAKRES BADAŃ ORAZ ZASTOSOWANE MATERIAŁY

W badaniach zastosowano:

- blachy stalowe DC01 o grubości 0,5 mm,
- żywice epoksydowe Epidian 62 i Epidian 5 (produkty reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700) oraz utwardzacze PAC i Z-1 krajowej produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” z Nowej Sarzyny,
- elektrokorund szlachetny biały F1200 (o granulacji ziaren $3 \mu\text{m} \pm 1\%$) firmy P.P.U.H. „KOS” z Koła,
- poliamid 6 z 30% zawartością włókna szklanego (Tarnamid T-27 GF30) firmy „Grupa Azoty S.A.” z Tarnowa.

Zakres badań obejmował:

- badanie wpływu przygotowania powierzchni stalowych na wytrzymałość na ścinanie złączy adhezyjnych żywica epoksydowa-metal;



Rys. 4. Złącze jednozakładkowe zastosowane w badaniach wytrzymałości na ścinanie; dla złączy klejowych grubość spoiny $x = 0,5 \text{ mm}$, dla złączy hybrydowych polimer-metal $x = 1,5 \text{ mm}$

– badanie wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej żywica epoksydowa – utwardzacz na wytrzymałość na ścinanie elementów hybrydowych polimer-metal wytworzonych technologią wtryskiwania. Analizie wytrzymałości na ścinanie poddawano złącza jednozakładkowe o wymiarach: 57 mm × 20 mm × 0,5 mm; długość zakładki: 20 mm (Rys. 4.).

BADANIE WPŁYWU PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI NA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCINANIE ZŁĄCZY ADHEZYJNYCH ŻYWICA EPOKSYDOWA-METAL

Celem porównania wpływu przygotowania powierzchni blach stalowych na adhezję na granicy faz polimer-metal wytworzono jednozakładkowe złącza klejowe (sposób przygotowania powierzchni oraz oznaczenia przedstawiono w Tabeli 1) z użyciem kompozycji klejowej Epidian 5, utwardzonej utwardzaczem Z-1 (trójetylenoczteroamina) w dodając 11,5 g Z-1 na 100 g żywicy (proces sieciowania przeprowadzono dwuetapowo: etap 1. w 20°C przez 90 minut, etap 2. w 120°C przez 120 minut).

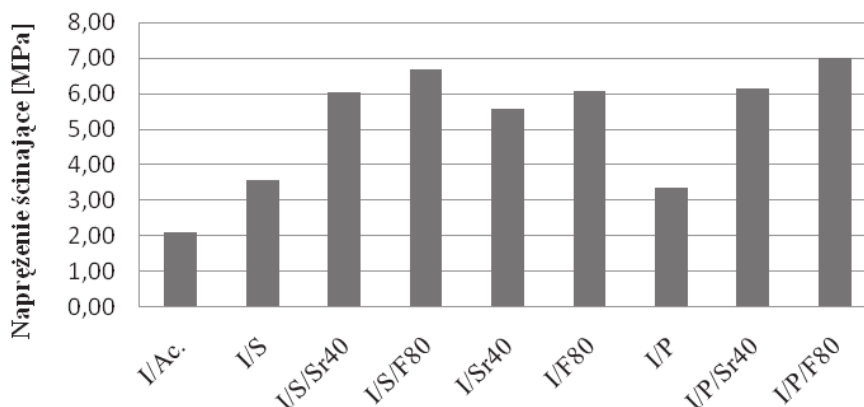
Wyniki badania wytrzymałości na ścinanie wytworzonych złączy klejowych przedstawiono na Rys. 5.

W wyniku analizy przeprowadzonych badań wytypowano najlepszą fizyko-chemiczną obróbkę powierzchni blachy stalowej DC01

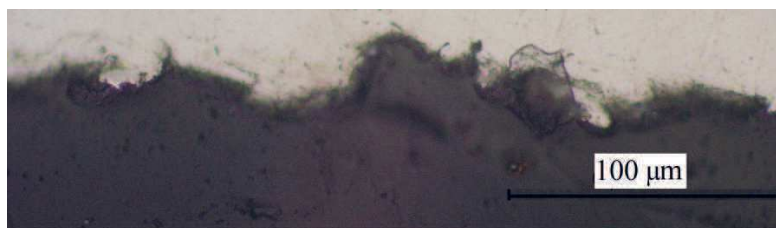
Tabela 1. Zastosowane oznaczenia do poszczególnych sposobów obróbki powierzchni

Oznaczenie	Obróbka powierzchni:
I/Ac	odtłuszczanie acetonem
I/F80	obróbka strumieniowo-ścierna (piaskowanie) elektrokorundem o frakcji F80 (elektrokorund zwykły brązowy, o granulacji ziaren od 212 do 180 μm)
I/Sr40	obróbka strumieniowo-ścierna (piaskowanie) śrutem stalowym o frakcji G40 (śrut stalowy łamany, frakcja: 0,43 mm)
I/P	trawienie 15% roztworem kwasu fosforowego (V) (H ₃ PO ₄)
I/S	trawienie 15% roztworem kwasu siarkowego (VI) (H ₂ SO ₄)
I/P/F80	piaskowanie elektrokorundem F80 oraz trawienie 15% roztworem kwasu fosforowego (V) (H ₃ PO ₄)
I/S/F80	piaskowanie elektrokorundem F80 oraz trawienie 15% roztworem kwasu siarkowego (VI) (H ₂ SO ₄)
I/P/Sr40	piaskowanie śrutem stalowym G40 oraz trawienie 15% roztworem kwasu fosforowego (V) (H ₃ PO ₄)
I/S/Sr40	piaskowanie śrutem stalowym G40 oraz trawienie 15% roztworem kwasu siarkowego (VI) (H ₂ SO ₄)

(I/P/F80), czyli piaskowanie elektrokorundem F80 oraz trawienie 15% roztworem kwasu fosforowego (V), którą zastosowano w dalszych badaniach złączy adhezyjnych polimer-metal (Rys. 6.).



Rys. 5. Wpływ parametrów przygotowania powierzchni blachy stalowej DC01 na jej właściwości adhezyjne (użyte oznaczenia powierzchni przedstawiono w Tabeli 1)



Rys. 6. Widok rozwiniętej powierzchni blachy stalowej (pole jasne) po obróbce strumieniowo-ściernej (elektrokorundem F80) oraz trawionej 15% roztworem kwasu fosforowego (V), pole ciemne stanowi warstwa żywicy epoksydowej

WYTWORZENIE ELEMENTÓW HYBRYDOWYCH POLIMER-METAL W OPARCIU O TECHNOLOGIE WTRYSKIWANIA

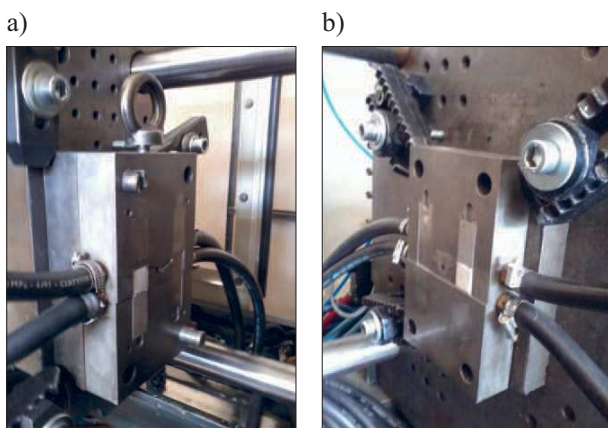
Badania przeprowadzono z użyciem kompozycji klejowej Epidian 62 (żywica epoksydowa modyfikowana plastyfikatorem [16]) oraz utwardzacza PAC (poliaminoamid C, produkt polikondensacji poliaminy z dimerami estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych [14], wpływający korzystnie na elastyczność i udarność spoiny), dodając 65 g PAC na 100 g żywicy. Zastosowano również modyfikację fizyczną kompozycji klejowej w postaci napelniacza (elektrokorund szlachetny biały F1200) w proporcji 1:2 i 1:1 elektrokorundu F1200 względem masy żywicy epoksydowej. Etapy przygotowania próbek:

- przygotowanie powierzchni blach stalowych (piaskowanie elektrokorundem F80 oraz trawienie 15% roztworem kwasu fosforowego (V)),
- naniesienie kompozycji żywica epoksydowa – utwardzacz (z napelniaczem lub bez) na powierzchnie blach stalowych, w miejscu, gdzie powstanie złącze zakładkowe,
- przeprowadzenie pierwszego etapu sieciowania (90 minut w 20°C),
- wprowadzenie próbek z blach z naniesionymi warstwami kompozycji klejowej do gniazd formujących formy wtryskowej (Rys. 7a. i 7b.),
- wtryskiwanie poliamidu 6 z 30% zawartością włókna szklanego między blachy stalowe;
- przeprowadzenie drugiego etapu sieciowania na próbkach z wtrysniętym poliamidem 6 z 30% zawartością włókna szklanego (60 minut w 140°C dla kompozycji bez napelniacza oraz 120 minut w 120°C dla kompozycji z napelniaczem).

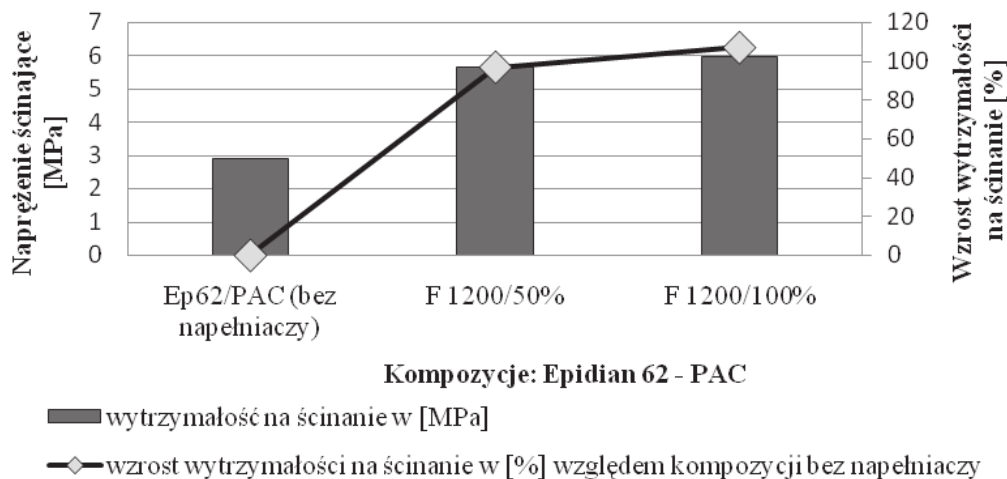
Tak jak w przypadku badania złączy klejowych, wyniki zweryfikowano na podstawie badania wytrzymałości na ścinanie wytworzonych złączy adhezyjnych (Rys. 8.).

PODSUMOWANIE

Dodatek napelniacza proszkowego (w ilości 100% masowych elektrokorundu szlachetnego białego F1200 względem masy żywicy, próbka „F 1200/100%”) spowodował ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości na ścinanie połączeń hybrydowych polimer-metal w porównaniu do złączy wykorzystujących kompozycję klejo-



Rys. 7. Forma wtryskowa z wprowadzonymi próbkami z blachy stalowej DC01 (z widoczną warstwą kompozycji żywicy epoksydowej w miejscu, w którym powstaną adhezyjne złącza zakładkowe)



Rys. 8. Wpływ zawartości napełniaczy proszkowych, w kompozycji żywica epoksydowa – utwardzacz, na wytrzymałość na ścinanie złączy hybrydowych polimer-metal wytwarzanych w oparciu o technologię wtryskiwania

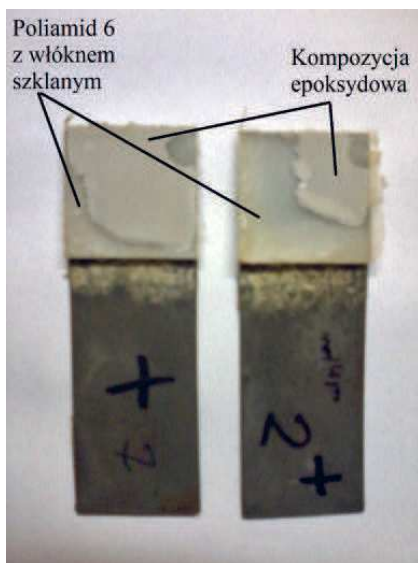
wą nie wzmocnioną napełniaczem proszkowym (próbka „Ep62/PAC”). Natomiast porównując kompozycję „F 1200/100%” z kompozycją „F 1200/50%” (z dodatkiem 50% masowych elektrokorundu szlachetnego białego F1200 względem masy żywicy) zauważono nieznaczny wzrost wytrzymałość na ścinanie hybrydowych złączy polimer-metal.

Obecność napełniacza proszkowego wpłynęła korzystnie na zwiększenie sił adhezji na

granicy faz żywica epoksydowa – wtrysnięty polimer (wyraźne zniszczenia kompozycji epoksydowej o charakterze kohezijnym, Rys. 9.), co ujawnia się w podwyższonej wytrzymałości na ścinanie omawianych złączy.

Literatura

- [1] Drummer D. i inni, MK2 – *A novel assembly injection molding process for the combination of functional metal surfaces with polymer structures*, Journal of Materials Processing Technology (2010), 210, str. 1852–1857;
- [2] Kaczmar J.W. i inni, *Wytwarzanie i właściwości elementów hybrydowych typu metal–tworzywo polimerowe*, Polimery (2008), 53, nr 7-8, str. 519-525;
- [3] Zwierzyński A., *Wypraski tworzywowo-metalowe*, www.konstrukcjeinzynierskie.pl (15.06.2014 r.);
- [4] Schmidt R.G., Bell J.P., *Epoxy Adhesion to Metals*, Advances in Polymer Science 75, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986, str. 33-71;
- [5] Baldan A., *Adhesion Phenomena In Bonded Joints*, International Journal of Adhesion & Adhesives (2012), 38, str. 95-116;
- [6] Awaja F. i inni, *Adhesion of polymers*, Progress in Polymer Science (2009), 34, str. 948–968
- [7] Shuo Yang, Lan Gu, Gibson R. F., *Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures*, Composite Structures (2001), 51, str. 63-71;



Rys. 9. Próbkę po badaniu wytrzymałości na ścinanie; po lewej – z kompozycją F 1200/100%, po prawej – F 1200/50%

- [8] Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2003, str. 217;
- [9] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2002, str. 116;
- [10] Sławińska K., *Wyroby epoksydowe z Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”*, Polimery (1998), 43, 11-12, str. 741-746.
- [11] Rudawska A., Cimek E., Kowalska B., *Modyfikacja kompozycji klejowych*, Materiały Kompozytowe (2013), 1, str. 39-42;
- [12] Kuczmaszewski J., *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali*, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 1995, str. 28-30;
- [13] Rudawska A., Czarnota M., *Selected aspects of epoxy adhesive compositions curing process*, Journal of Adhesion Science and Technology (2013), Vol. 27, No. 17, str. 1933–1950;
- [14] Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P., *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1987, str. 86-87, 192-193;
- [15] Praca zbiorowa pod red. Godzimirskiego J., *Tworzywa adhezyjne: zastosowanie w naprawach sprzętu technicznego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010, str. 76-77, 94-95;
- [16] Karta Charakterystyki, KCh/PPE/56, 1, 2010, „Epidian® 62” Organika-Sarzyna