

О. В. МИРОНЮК, Д. В. БАКЛАН, А. В. НОВОСЕЛЬЦЕВ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЦІНКА ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ТВЕРДИХ ТІЛ З ВИКОРИСТАННЯМ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СУМІШЕЙ ПРОБНИХ РІДИН

Процеси проектування композиційних матеріалів вимагають прийняття до уваги енергії поверхні фаз. Вибір серії тестових рідин для визначення поверхневої енергії в рамках моделей Зісмана і Оуенса-Вендта іноді викликає труднощі, які полягають у взаємодії цих рідин – розчинення або набухання субстрату. У роботі було розглянуто можливість використання суміші пари пробних рідин, що не взаємодіють з матеріалом і фактори, які можуть лімітувати точність визначення. Також на прикладі стеаринової кислоти проілюстровано хід визначення поверхневої енергії цим методом. У результаті роботи було встановлено, що використання сумішевих розчинників при визначенні енергії поверхні в рамках моделі Оуенса-Вендта методом гоніометрії є доцільним з метою підвищення точності вимірювання. Показано, що використання тільки сумішевих розчинників є неефективним через обмеження зони варіативності ділянкою між координатами індивідуальних розчинників суміші. Було показано, що під час визначення поверхневої енергії матеріалів, які не є стійкими до дії розчинників, точність може бути підвищена за рахунок використання сумішевих розчинників, але для цього потребується урівноваження діапазону вимірювання.

Ключові слова: поверхнева енергія, метод Оуенса-Вендта, поверхневий натяг, кут змочування, стеаринова кислота.

O. MYRONYUK, D. BAKLAN, A. NOVOSILTSEV

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

EVALUATION OF THE SURFACE ENERGY OF SOLIDS USING TWO-COMPONENT MIXTURES OF TEST LIQUIDS

The design processes of composite materials require considering the surface energy of the phases. The choice of a series of test fluids to determine surface energy in the framework of the Zisman and Owens-Wendt models sometimes causes difficulties in the interaction of these fluids - dissolution or swelling of the substrate. The minimum number of test fluids is two, but more is used to increase accuracy. The use of mixed solvents allows to increase the number of experimental points, as well as to more accurately adjust the polarity of the medium, which is essential in determining the surface energy of substances that are unstable to the action of many solvents. The paper considered the possibility of using a mixture of a pair of test liquids that do not interact with the material and factors that may limit the accuracy of the determination. Also, on the example of stearic acid illustrates the process of determining surface energy by this method. Polypropylene and polycarbonate were chosen to determine the surface energy in the Owens-Wendt model. Test liquids used included water, ethylene glycol, dimethyl sulfoxide, ethanol, cyclohexane, glycerol and tetrahydrofuran. As a result, the use of a mixed solvent to determine the surface energy of polymers can increase the accuracy of the method by increasing the number of experimental points on the Owens-Wendt graph. Increase of the experimental points area, however, is limited to the points of individual solvents of the mixture, and the uncovered part of the graph needs to be corrected to reduce the error. It is shown that the use of only mixed solvents is inefficient due to the restriction of the zone of variability by the area between the coordinates of the individual solvents of the mixture. It has been shown that when determining the surface energy of materials that are not resistant to solvents, the accuracy can be increased by using mixed solvents, but this requires balancing the measurement range.

Keywords: surface energy, Owens-Wendt method, surface tension, contact angle, stearic acid.

Постановка проблеми

Більшість процесів проектування композиційних матеріалів вимагають прийняття до уваги енергії поверхні фаз, що знаходяться у взаємодії. Наприклад, енергія адгезії може бути встановлена за кутом змочування, значення якого обумовлено, в свою чергу, величиною поверхневої енергії (силою дисперсійних, полярних і водневих ван-дер-ваальсовських взаємодій) [1]. Методи визначення цього показника включають метод пластини Вільгельмі, відриву кільця (метод Дю Нуї), метод капілярного підняття і найбільш використовуваний метод сидячої краплі [2]. Дані, одержані останнім методом, використовують для формування значень поверхневої енергії в рамках моделей Зісмана і Оуенса-Вендта для аналізу полімерних поверхонь [3, 4]. Для реалізації цих підходів використовують серію пробних (тестових) рідин. Однак відомо, що вибір їх серії іноді викликає труднощі, які полягають у взаємодії цих рідин з субстратом, наприклад, його розчинення або набухання. У даній роботі розглянута можливість використання суміші пари пробних рідин, що не взаємодіють з матеріалом, фактори, які лімітують точність визначення. На прикладі стеаринової кислоти проілюстровано хід визначення поверхневої енергії цим методом.

Аналіз останніх джерел

Поверхнева енергія твердих тіл може бути визначена в рамках існуючих моделей. Ці моделі класифікуються за кількістю компонентів, що відповідають поверхневим взаємодіям [5]. Наприклад, історична модель Зісмана є однокомпонентною, а теорії Оуенса-Вендта, Фоукса і Ву є двокомпонентними. Роль компонентів відводиться частині ван-дер-ваальсовій взаємодії, що припадає на дисперсійні і полярні типи. Приведені теорії засновані на рівнянні Юнга, а також на типі співвідношення між двома компонентами, наприклад, середньогармонічні або середньогометричні. Існує також трикомпонентна теорія Ван-Осса, яка розглядає дисперсні і кислотно-основні взаємодії на поверхні.

Жодна з існуючих моделей не є універсальною. Область їх застосування визначається набором параметрів, які враховуються. Наприклад, модель Зісмана задовільно підходить для опису неполярних поверхонь, таких як фторполімери, поліолефіни, модель Оуенса-Вендта для більшості середньополярних полімерів, а модель Фоукса і Ван-Осса для високополярних поверхонь наповнювачів, наприклад, оксидів, нерозчинних солей і т.д.

У разі більшості промислових полімерних матриць виправданим є застосування теорії Оуенса-Вендта, так як крім відповідної полярності, присутній досить великий обсяг статистичних даних отриманих в рамках цього підходу.

Вихідними даними для моделі є довідкові значення параметрів поверхневого натягу тестових рідин і експериментальні значення їх кутів змочування на поверхні твердих тіл. Ці значення кутів можуть бути отримані рядом методів, однак найбільш часто застосовують метод сидячої краплі. Останнім часом було зроблено достатньо зусиль для стандартизації цього методу та розроблено ряд умов для збільшення точності вимірювання. Наприклад, регламентується розмір краплі, час її перебування на субстраті, а також нерозчинність субстрату у тестовій рідині [6].

В моделі Оуенса-Вендта повна поверхнева енергія є середнім геометричним полярної та дисперсійної її компоненти, які одержуються графічним методом лінійної апроксимації [7, 8]. Відповідно, мінімальна кількість пробних рідин складає дві, однак практично при визначенні намагаються її збільшити з метою підвищення точності. Використання сумішевих розчинників при цьому, по-перше, дозволяє підвищити кількість експериментальних точок, а по-друге, більш точно відрегулювати полярність середовища, що є вкрай необхідним при визначенні поверхневої енергії речовин, які є нестійкими до дії багатьох розчинників. Модель для визначення поверхневого натягу та його компонентів для сумішевих розчинників розглянуто в роботі [9]. Її використання дозволяє розглядати кожну суміш як індивідуальну пробну рідину. Втім, залишається відкритим питання обмеженої ширини розташування точок на графіку Оуенса-Вендта, що може вплинути на точність такого визначення.

Метою роботи є встановлення доцільності використання сумішевих розчинників при визначенні поверхневої енергії твердих тіл.

Для досягнення даної мети в роботі розв'язано задачі: визначення поверхневої енергії полімерних матеріалів низької та середньої полярності набором стандартних пробних рідин; визначення поверхневої енергії цих матеріалів при використанні водно-спиртових сумішей, порівняння результатів; встановлення меж розчинності стеаринової кислоти як субстрату, на якому використання багатьох стандартних пробних рідин є неможливим; визначення поверхневої енергії стеаринової кислоти при використанні водно-спиртових пробних сумішей; оцінка точності цього визначення, обмежень використання підходу та формулювання висновків щодо доцільності та практичності методу.

Виклад основного матеріалу

Для визначення енергії поверхні в рамках моделі Оуенса-Вендта були обрані такі широкоживані полімери, як поліпропілен та полікарбонат. Використані пробні рідини включали воду, етиленгліколь, диметилсульфоксид, етанол, циклогексан, гліцерин та тетрагідрофуран. Значення кута змочування вимірювали за допомогою цифрового гоніометра. Для аналізу морфології краплі води на поверхні використовувалися камера Delta Optical HCDE-50 (Китай) і відповідне програмне забезпечення ScopeTek View (Китай).

Графіки Оуенса-Вендта для цієї серії полімерів (рис. 1), одержані при використанні набору тестових рідин, дозволяють одержати значення компонентів їх поверхневої енергії (табл. 1). При цьому значення, одержані для поліпропілену близькі до робіт [10, 11], втім, порівняно високе значення полярної складової вказує на ймовірне окислення поверхні цього поліолефіну, що може бути зумовлено історією зразка.

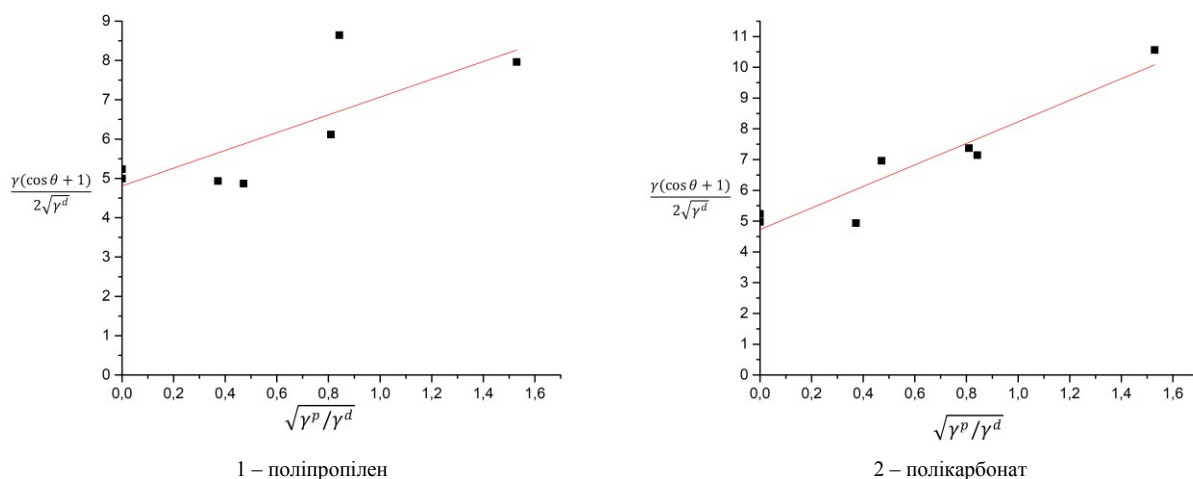


Рис. 1. Графіки Оуенса-Вендта полімерних поверхонь, одержані з використанням набору пробних рідин

Таблиця 1

Компоненти поверхневої енергії зразків пластиків визначені з використанням пробних рідин			
Матеріал	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Поліпропілен	28,2	23,1	5,1
Полікарбонат	34,6	22,3	12,2

Полікарбонат характеризується більшими значеннями полярної складової поверхневої енергії, ніж поліпропілен, як видно з одержаних результатів і підтверджується даними літератури [12], але варіюються відповідно в більш широких межах.

Досліджені зразки з відомими розподілом поверхневої енергії було досліджено з використанням водно-етанольних сумішей (рис. 2) характерною особливістю цього підходу, як видно з графіків, є зростання впливу правої частини кривої, а система стає значно більш чутливою до похибок вимірювання з тенденцією до підвищення в результатах визначення полярної складової і зменшення дисперсійної внаслідок збільшення кута нахилу апроксимаційних кривих (табл. 2). Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є введення точки неполярного циклогексану, що забезпечує корекцію положення прямої.

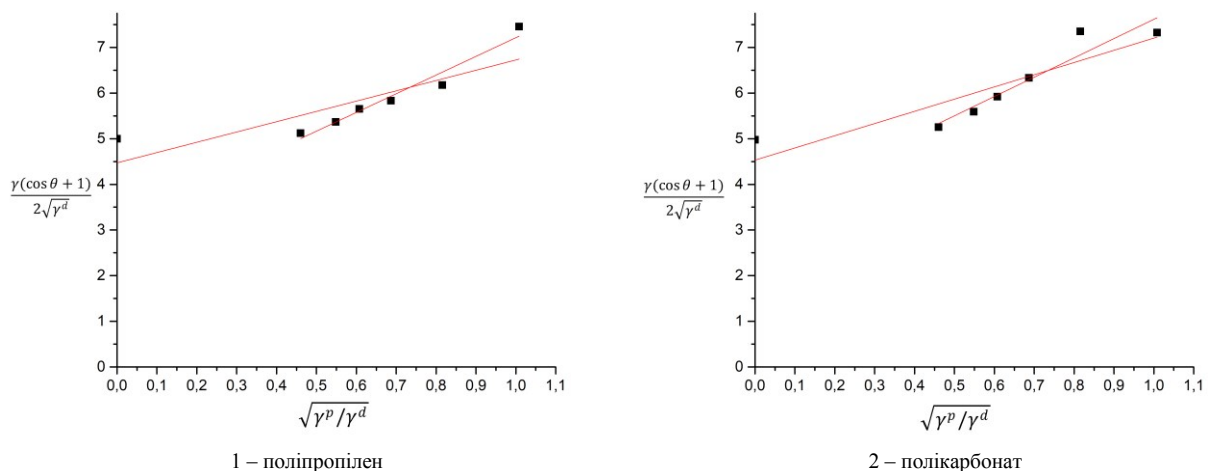


Рис. 2. Графіки Оуенса-Вендта полімерних поверхонь, одержані з використанням водноетанольних розчинів та циклогексану:

По суті, використання корекції циклогексаном (або іншою неполярною речовиною, напр. діодометаном) дозволяє значно підвищити точність методу та урівноважити похибку.

Таблиця 2

Компоненти поверхневої енергії зразків пластиків визначені з використанням водно-етанольних сумішей та циклогексану

Матеріал	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Поліпропілен	26,5	9,7	16,8
Поліпропілен, з циклогексаном	25,1	20	5,1
Полікарбонат	29,3	11,5	17,9
Полікарбонат, з циклогексаном	27,7	20,5	7,1

В цілому, використання сумішевого розчинника для визначення поверхневої енергії полімерів дозволяє підвищити точність методу за рахунок збільшення кількості експериментальних точок на графіку Оуенса-Вендта. Ділянка збільшення експериментальних точок, втім, обмежується точками індивідуальних розчинників суміші, а неохоплена частина графіку потребує корекції для зменшення похибки.

Використання сумішевих розчинників для встановлення значень повної поверхневої енергії твердих речовин є виправданим у випадку низької їх стійкості до дії пробних рідин. Розглянемо приклад стеаринової кислоти, яка, як відомо, є широкожививаним гідрофобізатором, не розчиняється у воді, але є нестійкою по відношенню до менш полярних рідин, наприклад, ксилолу та спиртів. Здатність стеаринової кислоти до розчинення була охарактеризована за допомогою моделі Хансена методом визначення точки осадження. Для цього був одержаний 1 об. % розчин стеаринової кислоти в етанолі, який був титрований дистильованою водою до утворення емульсії. Мольне співвідношення етанол/вода в точці осадження склало 0,34/0,66, що відповідає об'ємній долі спирту 65 %. Координати точки розчинності було розраховано у відповідності до рівняння (1) і становлять (15,7; 11,3; 27,4):

$$\delta_{\text{суміш}} = \frac{\chi k_1 V_1 \delta_1 + \chi k_2 V_2 \delta_2 + \dots}{\chi k_1 V_1 + \chi k_2 V_2 + \dots} \quad (1)$$

де χk – мольна доля компоненту; V – мольний об'єм компоненту; δ – параметр розчинності компоненту суміші.

Відстань до центру розчинності стеаринової кислоти (координати якого складають (16,4; 3,3; 5,5) [13]), розрахована за формулою (2) складає 23,3:

$$R_A = \sqrt{4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{n,1} - \delta_{n,2})^2} \quad (2)$$

де δ_d , δ_p та δ_n – дисперсійна, полярна та воднева компонента параметру розчинності; індекси 1 та 2 відповідають центру розчинності та координатам точки осадження.

Це свідчить про нестійкість цієї речовини до дії широкого спектру розчинників – від неполярних до речовин та сумішей з високою полярністю та звужує перелік придатних до використання пробних рідин. Втім, було помічено що на відлитій з розплаву поверхні стеаринової кислоти краплі водно-етанольної суміші починають залишати слід, тобто спостерігається часткове розчинення або, можливо, поверхнева орієнтація молекул, вже при концентрації спирту на рівні 32–35 об. %

Для встановлення поверхневої енергії в рамках моделі Оуенса-Вендта значення кутів змочування свіжої поверхні стеаринової кислоти відлитої з розплаву кути змочування водно-етанольним розчином були визначені в рамках концентрації спирту від 0 до 60 об. %. Враховуючи попередні висновки про знижену точність методики, додатково був встановлений кут змочування поверхні циклогексаном. З метою ілюстрації впливу різних факторів на визначення компонентів поверхневої енергії кислоти апроксимаційні криві (рис. 3) для порівняння результатів були проведені різним чином, а саме: 1) з урахуванням всіх одержаних даних для водно-етанольної суміші; 2) те ж що і «1» з урахуванням точки циклогексану; 3) з урахуванням тільки тих водно-спиртових сумішей, які не розчиняють стеаринову кислоту (з концентрацією до 30 об. %) та циклогексану; 4) з урахуванням тільки точки води та циклогексану.

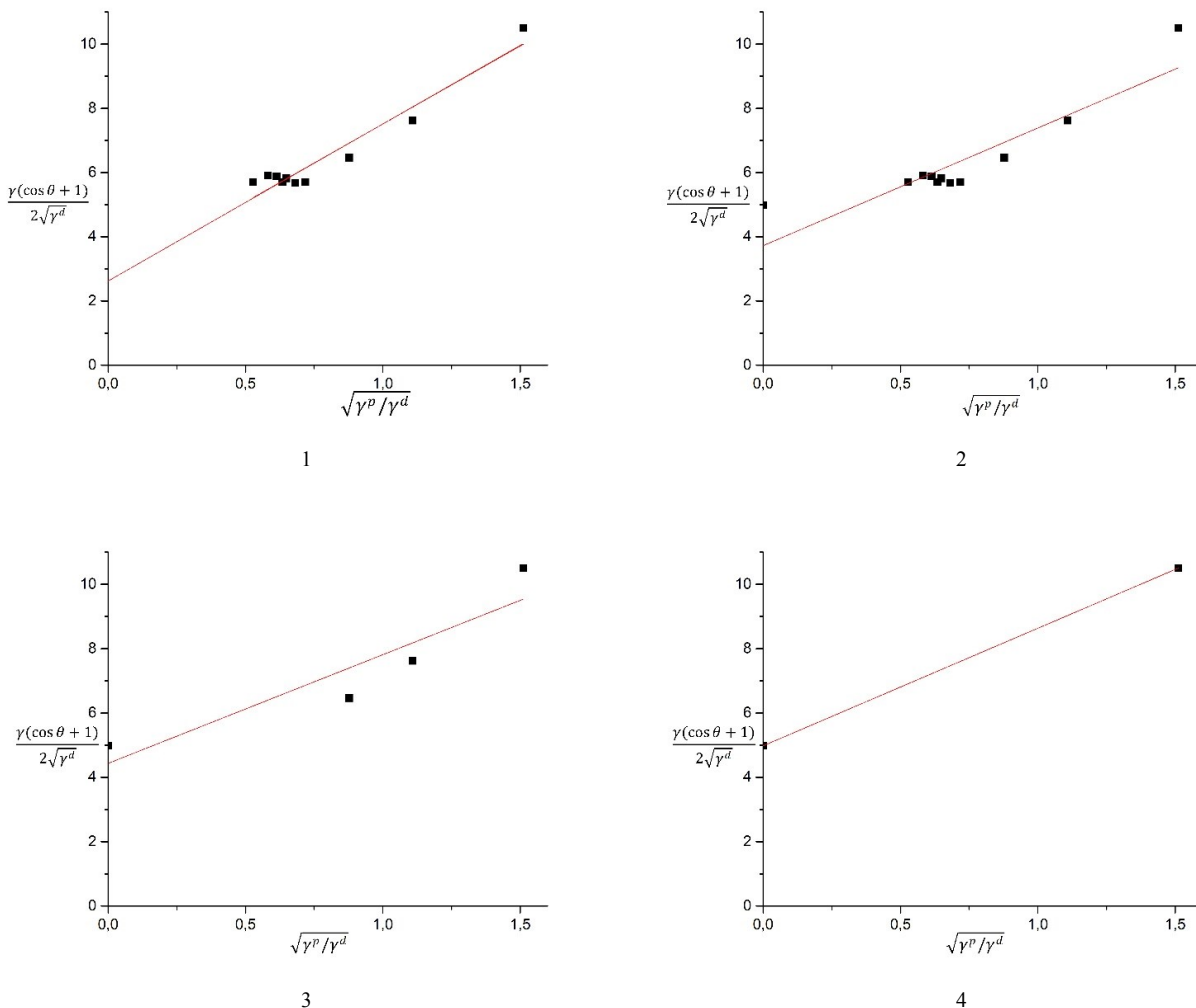


Рис. 3. Варіанти графіків Оуенса-Вендта стеаринової кислоти залежно від способу проведення апроксимації

Як видно з рис. 3, одержані криві достатньо сильно відрізняються, що стає ще більш очевидним при аналізі їх похідних (табл. 3). Одним з орієнтирів при аналізі є значення поверхневої енергії стеаринової кислоти 27,7 мН/м наведене в [14].

Таблиця 3

Значення поверхневої енергії та дисперсійної і полярної складової для різних варіантів апроксимації

Варіанти апроксимації	1	2	3	4
γ_s	30,64	27,29	31,07	38,15
γ_s^d	7,05	13,86	19,67	24,80
γ_s^p	23,59	13,43	11,40	13,35

Однак в роботі [15] зазначається, що значення повної поверхневої енергії стеаринової кислоти становить 33,3 мН/м, а її полярна компонента складає 0,5 мН/м. Разом з цим автори виходять зі значень кута змочування її поверхні водою на рівні 110 градусів, що вочевидь є завищеним показником і, вірогідно, зумовлено утворенням певної кристалічної текстури на одержаній поверхні. Внаслідок цього положення останньої точки на графіку знижується, а апроксимаційна крива зменшує нахил, що зумовлює одержання занижених значень полярної складової. Найбільш близькими до літературних даних таким чином є результати, одержані за способами 2 та 3. Спосіб 4 дає вочевидь завищені дані дисперсійної компоненти і через це загальної поверхневої енергії, а спосіб 1 – завищені значення полярної компоненти.

Висновки

Встановлено, що використання сумішевих розчинників при визначенні енергії поверхні в рамках моделі Оуенса-Вендта методом гоніометрії є доцільним з метою підвищення варіативності координат точок пробних рідин та, відповідно, підвищення точності вимірювання. Використання тільки сумішевих розчинників є неефективним внаслідок обмеження зони варіативності ділянкою між координатами індивідуальних розчинників суміші.

Показано, що при визначенні енергії поверхні нестійких до дії розчинників твердих поверхонь, точність може бути підвищена за рахунок використання сумішевих розчинників, втім, потребується урівноваження діапазону вимірювання. Для поверхні стеаринової кислоти діапазон водно-спиртової суміші відносно полярних рідин був урівноважений використанням циклогексану.

Література

- Rimai D. S. De Gruyter / D. S. Rimai, L. P. DeMejo, K. L. Mittal. – Berlin, Boston : De Gruyter, 2020. – 296 p.
- Robert Lacombe. Adhesion Measurement Methods Theory and Practice / Robert Lacombe, 2005. – 456 p.
- Water repellent coatings with hierarchal structures obtained on anodized aluminum with femtosecond laser ablation / [O. Myronyuk, V. A. Raks, D. Baklan et al.] // Applied Nanoscience. – 2021.
- Миронюк О. Оцінка поверхневої енергії дисперсного оксиду алюмінію в рамках теорії Оуенса-Вендта / О. Миронюк, Д. Баклан, Л. Нудченко // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2020. – № 52. – С. 25–27.
- Akihiro Abe. Polymer Analysis/Polymer Theory / Akihiro Abe, Karel Dusček, Shiro Kobayashi. – 2005. – 308 p.
- Surface-wetting characterization using contact-angle measurements / Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen, Robin H. A. Ras // Nature Protocols. – 2018. – № 13. – P. 1521–1538.
- Rudawska A. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method / A. Rudawska, E. Jacniacka // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2009. – № 29. – P. 451–457.
- Миронюк О. В. Особливості оцінки змочування полімерних поверхонь / О. В. Миронюк, А. В. Придаток, П. В. Сиволапов, В. А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 1(6). – С. 23–26.
- Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy / [Z. Zhang, W. Wang, A. N. Korpacz et al.] // Langmuir. – 2019. – P. 12317–12325.
- Berta D. A. Coatings of Polymers and Plastics / Berta. – New York : Marcel Dekker, 2003. – 97 p.
- On oxygen plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins. II. Epoxy resins / [E. Occhiello, M. Morra, G. Morini et al.] // Journal of applied polymer science. – 1991. – № 42. – P. 2045–2052.
- Schoff C. F. Coatings of Polymers and Plastics / Schoff. – New York : Marcel Dekker, 2003. – 227 p.
- Charles M. Hansen. Hansen solubility parameters: a user's handbook / Charles M. Hansen. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 519 p.
- Gros A. T. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters / A. T. Gros, R. O. Feuge // Journal of the American Oil Chemists Society. – 1952. – № 29. – P. 313–317.
- Saito M. Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Oily Soils / M. Saito, A. Yabe. // Textile Research Journal. – 1984. – № 54. – P. 18–22.

References

- Rimai D. S. De Gruyter / D. S. Rimai, L. P. DeMejo, K. L. Mittal. – Berlin, Boston : De Gruyter, 2020. – 296 p.
- Robert Lacombe. Adhesion Measurement Methods Theory and Practice / Robert Lacombe, 2005. – 456 p.

3. Water repellent coatings with hierarchal structures obtained on anodized aluminum with femtosecond laser ablation / [O. Myronyuk, V. A. Raks, D. Baklan et al.] // *Applied Nanoscience*. – 2021.
4. Myronyuk O. Evaluation of the surface energy of dispersed aluminium oxide using owens-wendt theory / O. Myronyuk, D. Baklan, L. Nudchenko // *Technology Audit and Production Reserves*. – 2020. – № 52. – P. 25–27.
5. Akihiro Abe. *Polymer Analysis/Polymer Theory* / Akihiro Abe, Karel Dus̃ek, Shiro Kobayashi. – 2005. – 308 p.
6. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements / Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen, Robin H. A. Ras // *Nature Protocols*. – 2018. – № 13. – P. 1521–1538.
7. Rudawska A. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method / A. Rudawska, E. Jacniacka // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2009. – № 29. – P. 451–457.
8. Myronyuk O. V. Aspects of polymer surfaces wetting / O. V. Myronyuk, A. B. Prydatko, P. V. Sivolapov, V. A. Svidersky // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2014. – № 1(6). – P. 23–26.
9. Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy / [Z. Zhang, W. Wang, A. N. Korpacz et al.] // *Langmuir*. – 2019. – P. 12317–12325.
10. Berta D. A. *Coatings of Polymers and Plastics* / Berta. – New York : Marcel Dekker, 2003. – 97 p.
11. On oxygen plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins. II. Epoxy resins / [E. Occhiello, M. Morra, G. Morini et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 1991. – № 42. – P. 2045–2052.
12. Schoff C. F. *Coatings of Polymers and Plastics* / Schoff. – New York : Marcel Dekker, 2003. – 227 p.
13. Charles M. Hansen. *Hansen solubility parameters: a user's handbook* / Charles M. Hansen. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 519 p.
14. Gros A. T. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters / A. T. Gros, R. O. Feuge // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 1952. – № 29. – P. 313–317.
15. Saito M. Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Oily Soils / M. Saito, A. Yabe. // *Textile Research Journal*. – 1984. – № 54. – P. 18–22.

О. В. МИРОНЮК orcid.org/0000-0003-0499-9491

Д. В. БАКЛАН orcid.org/0000-0002-6608-0117

А. В. НОВОСЕЛЫЦЕВ orcid.org/0000-0001-7122-6865

Рецензія/Peer review : 11.05.2021 р.

Надрукована/Printed :30.06.2021 р.