

Zwilżalność powierzchni

1. Wprowadzenie

Atomy znajdujące się w obszarze międzyfazowym lub na granicy faz podlegają działaniu innego układu sił niż atomy znajdujące się w głębi fazy. Z jednej strony są one przyciągane przez atomy swojej fazy, a z drugiej przez atomy z fazy sąsiedniej. Znajdują się one więc w asymetrycznym polu sił.

Stan równowagi atomów na granicy faz jest opisywany za pomocą napięcia powierzchniowego (σ) i swobodnej energii powierzchniowej (γ).

Swobodna energia powierzchniowa, γ [mJ/m²] jest równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni, podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz.

Napięcie powierzchniowe, σ [mN/m] jest siłą styczną do danej powierzchni działającą na jednostkę długości.

Wielkości te nie są tożsame, chociaż [mJ/m²] = [mN/m], ponieważ napięcie powierzchniowe jest wektorem, a energia powierzchniowa – skalarem. Zależność pomiędzy tymi wartościami opisuje równanie:

$$\sigma = \gamma + S d\gamma/dS \quad (1)$$

gdzie S jest jednostką powierzchni.

Dla cieczy po utworzeniu nowej powierzchni S atomy samorzutnie przyjmują nowe położenia równowagowe, stąd

$$d\gamma/dS = 0 \quad (2)$$

i równanie przyjmuje postać $\sigma = \gamma$ (dla $S \neq 0$).

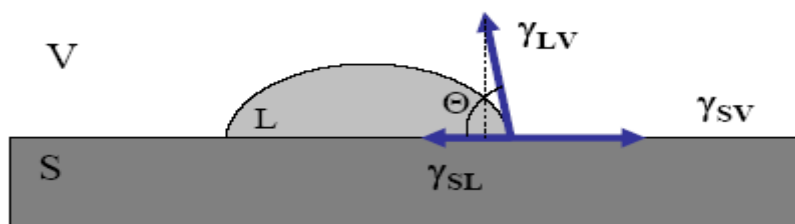
Dlatego też, w przypadku cieczy najczęściej mówimy o napięciu powierzchniowym, zaś w przypadku ciał stałych o energii powierzchniowej.

Kąt zwilżania, Θ jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V).

Równanie Younga:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_Y \quad (3)$$

gdzie γ_{SV} - to energia powierzchniowa materiału w równowadze z parą nasyconą cieczy, γ_{SL} to międzyfazowa energia powierzchniowa ciała stałego i cieczy, γ_{LV} - energia powierzchniowa cieczy pomiarowej w równowadze z parą nasyconą, Θ_Y - równowagowy kąt zwilżania (kąt Younga) (Rys. 1).



Rys. 1. Graficzna interpretacja równania Younga

- bilans energetyczny dla punktu równowagi 3 faz: stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V)

Równanie Younga opisuje stan układu idealnego i wyznaczenie energii powierzchniowej ciała stałego z tego równania nie jest możliwe, bo zawiera ono dwie niewiadome γ_{SV} i γ_{SL} . Dlatego w celach obliczeniowych stosuje się następującą postać równania Younga:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (4)$$

gdzie γ_S - to energia powierzchniowa materiału w próżni, γ_L to energia powierzchniowa cieczy pomiarowej, Θ - kąt zwilżania powierzchni.

W przypadku zwilżania ciała stałego cieczą, dochodzi do adhezji cieczy na powierzchni ciała stałego. Pracę adhezji opisuje równanie Dupré:

$$W_{adh} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5)$$

W wyniku połączenia równań (4) i (5) otrzymujemy równanie Younga-Dupré:

$$W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \Theta) \quad (6)$$

Na podstawie powyższego równania można obliczyć pracę adhezji cieczy do ciała stałego, znając jedynie wartość γ_L i Θ .

Dla $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$, a $W_{adh} = 2 \gamma_L = W_{koh}$, gdzie W_{koh} - to praca kohezji. Oznacza to, że cząsteczki cieczy przyciągają cząsteczki ciała stałego z taką samą siłą z jaką przyciągają się wzajemnie. Ciecz rozlewa się po powierzchni ciała stałego i jest to tzw. zwilżanie zupełne.

Gdy $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ciecz dobrze zwilża ciało stałe.

Gdy $\Theta = 90^\circ$, $W_{adh} = \gamma_L$ co oznacza, że cząsteczki cieczy przyciągają cząsteczki ciała stałego z siłą równą połowie ich wzajemnego przyciągania się.

Gdy $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ mamy do czynienia ze złym zwilżaniem ciała stałego przez ciecz.

Gdy $\Theta < 180^\circ$ mamy do czynienia z całkowitym brakiem zwilżalności. Przypadek taki nie występuje w przyrodzie.

Materiały hydrofobowe to takie, które są słabo zwilżane przez wodę a hydrofilowe to takie, które są dobrze zwilżane przez wodę.

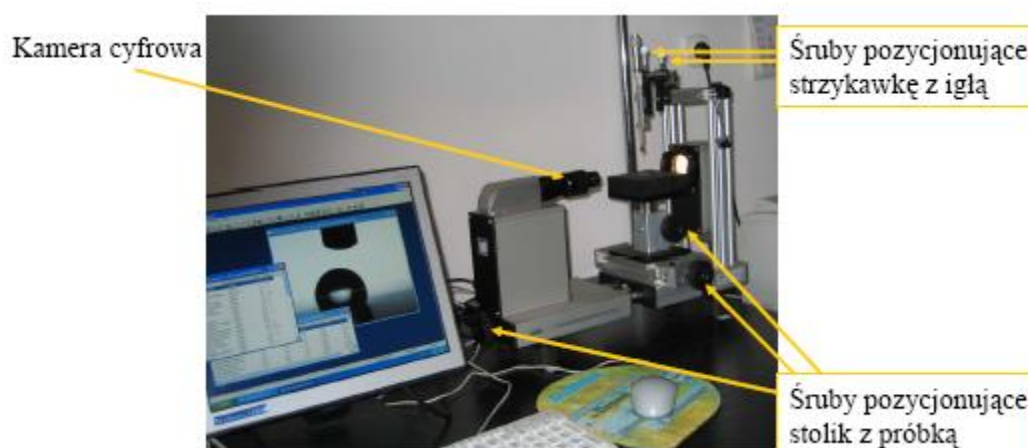
2. Metody wyznaczania kąta zwilżania

Znane są różne sposoby wyznaczania kąta zwilżania: metoda siedzącej kropli, metoda pęcherzyka powietrza i metoda Wilhelmy'ego.

W metodzie siedzącej kropli kąt zwilżania jest wyznaczany za pomocą goniometru lub na podstawie analizy kształtu kropli. W nowoczesnych aparatach do wyznaczania kąta zwilżania (np. DSA10) kształt kropli jest rejestrowany przez kamerę cyfrową, transferowany do komputera i za pomocą odpowiedniego oprogramowania, powiększany i analizowany w oparciu o jedną z następujących metod (pomiar wysokości i szerokości, dopasowanie kuliste, dopasowanie Laplace'a, metoda stycznych), w wyniku czego uzyskuje się wartość kąta zwilżania próbki daną cieczą pomiarową.

System pomiarowy składa się z następujących części (Rys. 2):

- Stolik, który można przesuwac za pomocą śrub pozycjonujących; na stoliku umieszcza się badaną próbkę.
- Układ optyczny z kamerą video, który rejestruje kształt kropli i przekazuje do komputerowego systemu rejestracji kształtu kropli.
- Strzykawka z cieczą pomiarową mocowana w specjalnym uchwycie, służąca do dozowania cieczy pomiarowej, której krople osadzane są na badanej powierzchni.
- Źródło światła o regulowanym natężeniu, służące do oświetlania kropli pomiarowej.

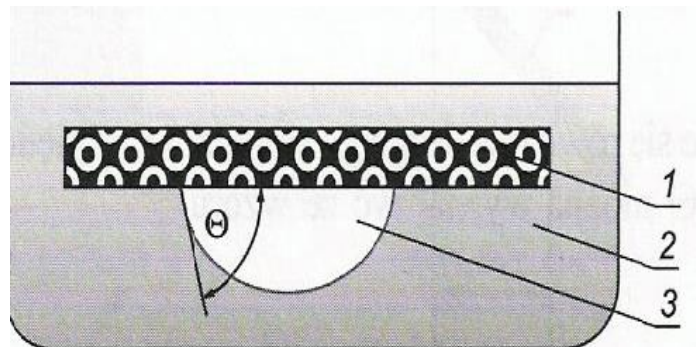


Rys. 2. System do pomiaru kąta zwilżania na podstawie analizy kształtu kropli DSA10Mk2

Pomiary kąta zwilżania należy wykonywać bardzo starannie i zgodnie z ustalonymi regułami (tak aby było spełnione równanie Younga).

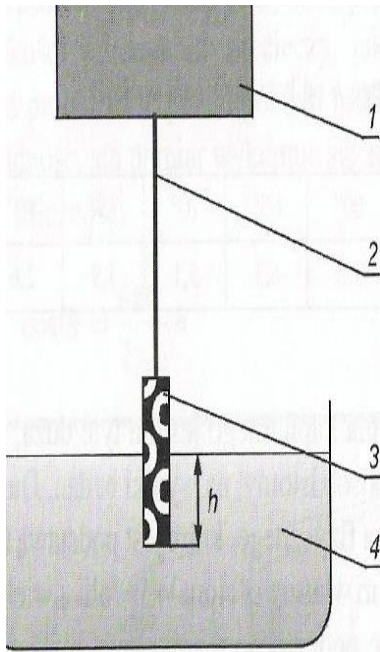
- Badana powierzchnia powinna być płaska i gładka. Należy kłaść krople o jak najmniejszej objętości, poniżej $< 2 \mu\text{l}$ (a nawet $< 0,2 \mu\text{l}$), aby zminimalizować rozplýwanie się kropli pod wpływem sił grawitacyjnych, co powoduje zaniżenie kąta zwilżania.
- Czas dokonania analizy powinien być jak najkrótszy od momentu położenia kropli, aby zminimalizować efekty sił grawitacyjnych i parowanie.
- Analizowana powierzchnia musi być czysta, bez żadnych zanieczyszczeń (w żadnym wypadku nie wolno próbek dotykać palcami).
- Badania powinny być przeprowadzone w stałej temperaturze o niskiej, ściśle określonej wilgotności (preferowane jest stosowanie komór klimatyzacyjnych).
- Należy stosować wzorcowe ciecze pomiarowe o znanym napięciu pomiarowym.

Metoda pęcherzyka powietrza polega na tym, że badana płytką materiału jest zanurzona w cieczy pomiarowej, tak że jej dolna płaszczyzna jest prostopadła do kierunku działania siły wyporu. Następnie za pomocą mikrostrzykawki wprowadza się bezpośrednio pod płytkę pęcherzyk powietrza, który osiada na dolnej jej powierzchni. Z kształtu czaszy pęcherzyka wyznacza się kąt zwilżania (Rys. 3). Zaletą tej metody jest to, że nie występuje w niej zjawisko obniżania kąta zwilżania pod wpływem sił grawitacji.

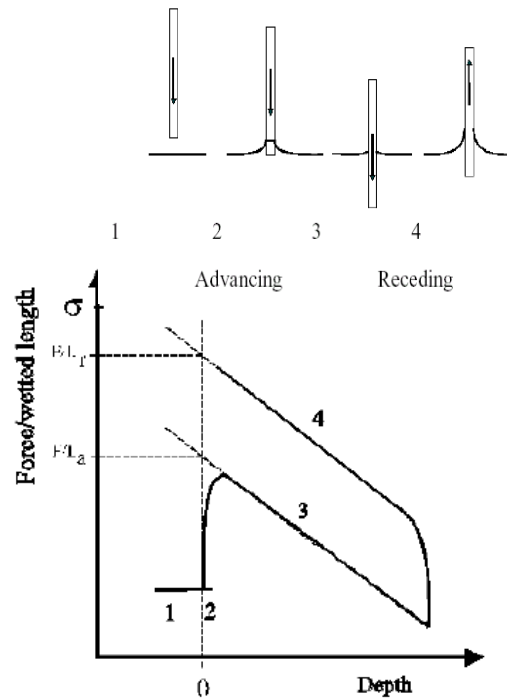


Rys. 3. Metoda pomiaru kąta zwilżania za pomocą pęcherzyka powietrza, 1 - płytką badanego materiału, 2 – ciecz pomiarowa, 3 – pęcherzyk powietrza [1].

Metoda płytki Wilhelmy'ego polega na zanurzaniu i wyciąganiu próbki w cieczy pomiarowej. W tym przypadku próbka, która może mieć kształt płytki lub włókna, jest zawieszona za pomocą cięgna na ramieniu układu do pomiaru siły (Rys. 4a).



Rys. 4a. Schemat układu do pomiarów kąta zwilżania metodą płytki Wilhelmy'ego: 1 – układ pomiaru siły F_1 , 2 – cięgno, 3 – płytka pomiarowa, 4 – ciecz pomiarowa, h – głębokość zanurzenia płytki pomiarowej [1]



Rys. 4b. Krzywa siła/głębokość zanurzenia: 1- próbka jest nad powierzchnią $F_1=0$; 2 – próbka dotyka powierzchni (dla $\theta < 90^\circ$, pojawia się dodatnia siła; 3 – próbka jest zanurzana, siła wyporu powoduje spadek F_1 (pomiar kąta zwilżania napływu - *advancing*); 4 – próbka jest wyciągana (pomiar kąta zwilżania cofania - *receding*) [4]

Urządzenie rejestruje siłę przy wyciąganiu i opuszczaniu płytki (F_1). Na płytkę działa siła wyporu cieczy:

$$F_2 = (\rho_1 - \rho_2)gSh,$$

gdzie ρ_1 – gęstość płytki, ρ_2 – gęstość cieczy, g – przyspieszenie ziemskie, S – pole przekroju poprzecznego płytki, h – głębokość zanurzenia płytki. W przeciwnym kierunku na płytkę działa siła ciężkości:

$$F_3 = mg,$$

gdzie m – masa płytki i siła F_4 oddziaływań na granicy trzech faz, związana z energią powierzchniową cieczy pomiarowej γ_L i obwodem płytki l :

$$F_4 = \gamma_L l \cos \Theta$$

Dokonując pomiaru F_1 , a znając wymiary, gęstość, głębokość zanurzenia i napięcie powierzchniowe cieczy można wyliczyć $\cos \Theta$ z zależności:

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4.$$

Metoda płytki Wilhelmy'ego służy do wyznaczania kąta napływu Θ_A (*advancing contact angle*) w czasie opuszczania płytki i kąta cofania Θ_R (*receding contact angle*) w czasie wyciągania płytki. Różnica między Θ_A i Θ_R stanowi histerezę kąta zwilżania (Rys. 4b). W warunkach rzeczywistych kąt cofania jest zawsze mniejszy od kąta napływu, a wartość kąta równowagowego Θ przyjmuje wartości pośrednie: $\Theta_R < \Theta < \Theta_A$.

Histereza kąta zwilżania ma dwie składowe: termodynamiczną i dynamiczną. Pierwsza z nich spowodowana jest chropowatością i heterogenicznością powierzchni, które sprawiają, że kropla może znajdować się w różnych stanach metastabilnych, którym odpowiadają różne kąty zwilżania. Druga składowa zależy od czasu i jej źródłem są takie zjawiska jak oddziaływanie chemiczne ciecz-tworzywo, wnikanie cieczy pomiarowej w pory, czy reorganizacja cząsteczek na powierzchni.

3. Metody wyliczania energii powierzchniowej

Energię powierzchniową materiału wyznacza się na podstawie wyników kąta zwilżania tego materiału przez ciecze pomiarowe o znanych wartościach napięcia powierzchniowego. Najczęściej wykorzystywana jest metoda Owens'a-Wendt'a, która polega na przeprowadzeniu pomiarów kąta zwilżania za pomocą dwóch cieczy, jednej polarnej a drugiej niepolarnej. Konsekwencją stosowania tej metody jest podział energii powierzchniowej na dwie składowe: polarną γ_L^p i niepolarną (dyspersyjną) γ_L^d .

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

W metodzie należy tak dobrać ciecze aby jedna miała dużą wartość γ_S^d i małą γ_S^p . Stąd stosuje się wodę ultraczystą o $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_L^p = 51 \text{ mJ/m}^2$ i diiodometan $\gamma_L = 50,8 \text{ mJ/m}^2$ $\gamma_L^d = 50,8 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_L^p = 0 \text{ mJ/m}^2$

Inne metody wyliczania energii powierzchniowej zostały opracowane przez Zismana, Foweksa, Wu, Neumana i van Ossa-Gooda.

4. Polimery polarne i niepolarne

W materiałach polimerowych, międzyatomowe wiązania kowalencyjne mogą być w różnym stopniu spolaryzowane. Stopień spolaryzowania wiązań zależy od różnicy elektroujemności atomów tworzących wiązanie. Na przykład elektroujemność wyrażona w [eV], niektórych atomów tworzących makrocząsteczki popularnych polimerów jest następująca :

$F > O > Cl > N > Br > C > H$

4,0 3,5 3,0 3,0 2,8 2,5 2,1

Polimerami polarnymi są te, w których makrocząsteczki zawierają atomy tworzące wiązania wodorowe. Przykładami polimerów polarnych są poliamidy alifatyczne, np. poliamid 6 (PA6) i poliamid 6.6. PA 6.6. Liczby za symbolem PA oznaczają liczbę atomów węgla znajdujących się pomiędzy grupami -NH- w łańcuchu głównym.

PA 6 $[- NH - (CH_2)_5 - (C=O) -]_n$

PA 6.6 $[- NH - (CH_2)_6 - NH - (C=O) - (CH_2)_4 - (C=O) -]_n$

W polimerach tych występują silnie polarne wiązania węgiel - azot a także silnie polarne grupy -NH-, -(C=O)-. Między tymi grupami powstają bardzo silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. W poliamidach pomiędzy grupami polarnymi znajdują się fragmenty niepolarne, zbudowane z powtarzających się grup -CH₂-. Dlatego znacznie mniej polarne są np. PA 11 i PA 12, co ma np. wpływ na mniejszą absorpcję wody niż w przypadku PA 6 czy PA 6.6.

Polimerami niepolarnymi są np. polietylen (PE) i politereafluoroetylen (PTFE)

PE $[- CH_2 - CH_2 -]_n$

PTFE $[- CF_2 - CF_2 -]_n$

W polietylenie nie ma różnicy elektroujemności między atomami węgla tworzącymi łańcuch główny, a znikomo małe momenty dipolowe między atomami węgla i wodoru znoszą się w wyniku ich symetryczności przestrzennej. Dzięki temu PE jest niepolarny i hydrofobowy. PTFE jest również polimerem niepolarnym i bardzo hydrofobowym, ponieważ nie ma wiązań polarnych w łańcuchu głównym, natomiast bardzo silne wiązania dipolowe węgiel – fluor, podobnie jak w PE, znoszą się całkowicie, w wyniku ich symetryczności przestrzennej.

5. Literatura

1. M. Żenkiewicz, Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
2. W. Przygocki, A. Włochowicz, Fizyka polimerów, PWN, Warszawa 2001.
3. M. Gruin, Materiały polimerowe, PWN, Warszawa 2003
4. K S V INSTRUMENTS LTD Application Note #103

6. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie kąta zwilżania tworzyw polimerowych metodą leżącej kropli i obliczenie energii powierzchniowej.

7. Aparatura

Badania przeprowadza się za pomocą systemu do wyznaczenia kąta zwilżania i obliczania energii powierzchniowej DSA10 Mk2 (Kruss) przedstawionego na Rys. 2.

8. Wykonanie ćwiczenia

8.1. Wyznaczanie kąta zwilżania badanej powierzchni

1. W celu uruchomienia systemu DSA10 i oprogramowania DSA1.0 należy w kolejności włączyć komputer, potem urządzenie DSA10 (pokrętko na tylnej obudowie systemu) i na końcu uruchomić program klikając myszką na ikonę DSA1.0 na pulpicie komputera.
2. Po uruchomieniu programu zapoznać się z funkcją ikon umieszczonych na pasku (załącznik do instrukcji)
3. Włączyć okno FG (*framegrabber window* – karty przechowywania i zapisu obrazu video) umożliwiające bieżącą obserwację kształtu kropli (obraz ‘na żywo’).
4. Otworzyć okno wyników (*result window*), w którym w formie tabeli ukazywane będą wyniki serii pomiarów.
5. Napełnić strzykawkę wodą ultraczystą (oczyszczoną za pomocą urządzenia Purelab UHQ-PS), założyć igłę i zamocować w uchwycie. Kołnierz strzykawki powinien znajdować się powyżej górnego uchwytu, a następnie spuścić strzykawkę najbardziej w dół.
6. Na stoliku położyć badaną próbkę i ustalić jej pozycję za pomocą mechanizmów śrubowych.

7. Iglę ustawić w odpowiedniej pozycji (obraz igły i próbki obserwować na monitorze komputera w oknie FG), tak aby uzyskać ostry obraz igły i powierzchni. W tym celu skorzystać z cyfrowego narzędzia ogniskującego, uruchomianego w oddzielnym oknie poprzez kliknięcie odpowiedniej ikony „focusing assistant”.
8. Wyznaczyć powiększenie (MAG) ustawiając 2 linie (niebieskie) na obrazie igły. Położenie linii ustalić poprzez wciśnięcie i przytrzymanie lewego klawisza myszki i równoczesne przesuwanie linii kursorem.
9. Sprawdzić powiększenie klikając na ikonę „MAG determination”. Powinna ona wynosić w przybliżeniu 350 pikseli/mm. W przypadku pojawienia się komendy „*unable to determine MAG*” zwiększyć natężenie oświetlenia za pomocą pokrętła na tylnej obudowie urządzenia.
10. Poprzez obracanie śrubą mikrometryczną wytworzyć kroplę o objętości około 0,2 μ l.
11. Położyć kroplę na badanej powierzchni. W tym celu obniżyć strzykawkę z igłą za pomocą odpowiedniej śruby do momentu zetknięcia się kropli z próbką, a następnie szybko podnieść strzykawkę, pozostawiając kroplę na badanej powierzchni. UWAGA! Należy zachować ostrożność aby nie uszkodzić igły lub próbki. Przez cały czas należy obserwować obraz igły, próbki i kropli na monitorze komputera. Pomiar można wykonywać samodzielnie tylko po uzyskaniu zgody prowadzącego i w jego obecności.
12. Kliknąć na ikonę „wykonaj zdjęcie” w celu zarejestrowania obrazu kropli.
13. Kliknąć na ikonę „ustawianie linii bazowej” i ustalić linię bazową (kolor różowy) poprzez wciśnięcie (jedno lub dwukrotne) lewego klawisza myszki, następnie poprzez przytrzymanie go i równoczesne przesuwanie linii kursorem.
14. Kliknąć ikonę „FIT” w celu dopasowania kształtu kropli odpowiednią funkcją i obliczenia kąta zwilżania. UWAGA! Zanim nie uzyska się wyniku kąta (tj. obwódka kropli nie zmieni koloru z czerwonego na niebieski) nie należy klikać myszką, bo może to spowodować zawieszenie się systemu.
15. Zapisać obraz kropli w odpowiednim folderze (wskazanym przez prowadzącego). Obraz jest zapisywany w formacie mapy bitowej *.bmp.
16. Przejść w tryb FG klikając na ikonę „kamera”.
17. Przesunąć stolik w celu położenia nowej kropli w innym miejscu próbki. Powtórzyć punkty 10-16 tak aby uzyskać wyniki kątów zwilżania dla 6-10 kropli.
18. Zapisać uzyskane wyniki w odpowiednim folderze (wskazanym przez prowadzącego) i zanotować wyniki.

8.2. Wylizanie energii powierzchniowej

W celu wylizania energii powierzchniowej metodą Owens'a-Wendt'a naleŹy na badanej powierzchni wykonać pomiary kąta zwilŹania diiodometanem. Oznaczenie prowadzi się w taki sam sposób jak w przypadku pomiarów kąta zwilŹania wodą. NaleŹy jednak pamiętać, Źe stosuje się do tego celu inną strzykawkę i igłę niŹ do wody.

1. Otworzyć tabelę wyników kąta zwilŹania badanej powierzchni wodą.
2. Otworzyć okno energii powierzchniowej poprzez kliknięcie na odpowiednią ikonę.
3. Wrócić do tabeli wyników i zaznaczyć ostatnią linię zawierającą średnią wartość kąta zwilŹania i odchylenie standardowe. Kliknąć prawym klawiszem myszy, co sprawi, Źe pojawi się „menu”. Zaznaczyć „forward results” i wyniki zostaną automatycznie przeniesione do okna wyznaczania energii powierzchniowej.
4. Otworzyć tabelę wyników kąta zwilŹania powierzchni diiodometanem i wykonać czynności opisane w punkcie 3.
5. Na głównym pasku „menu” zaznaczyć „SE-calculation” po czym „Calculation”. Pojawi się wykres z wynikami IFT (s) – całkowita energia powierzchniowa = γ , IFT (s,d) – składowa dyspersyjna γ_d , IFT (s,p) – składowa polarna γ_p .
6. Zapisać uzyskane wyniki.

9. Opracowanie wyników badań i przygotowanie sprawozdania

UWAGA. Sprawozdanie naleŹy przygotować w czasie trwania zajęć laboratoryjnych i oddać je prowadzącemu do oceny przed zakończeniem zajęć.

W sprawozdaniu naleŹy umieścić następujące punkty:

1. Cel ćwiczenia
2. Wyniki
W postaci tabeli zestawień wyników kąta zwilŹania i energii powierzchniowej badanych materiałów, umieszczając również dane statystyczne (odchylenie standardowe, liczba pomiarów i wylizone samodzielnie przedziały ufności dla $\alpha = 0,95$).
3. Dyskusja wyników
Zanalizować uzyskane wyniki kątów zwilŹania i energii powierzchniowej badanych materiałów.
4. Wnioski

