

В статті розроблено підхід до оцінки ефективності розчинів поверхнево-активних речовин як змочувачів полімерних субстратів на основі моделі міжфазної взаємодії Оуенса-Вендта. Визначено компоненти енергії поверхні ряду полімерних субстратів, а також компоненти поверхневого натягу водних розчинів (ПАР). Показано, що розчини цих речовин характеризуються суттєвим зниженням полярної компоненти поверхневого натягу при збільшенні дисперсійної у порівнянні з водою

Ключові слова: метод Оуенса-Вендта, поверхнева енергія, поверхнево-активні речовини, полімери, змочування, кут змочування

В статье разработан подход к оценке эффективности растворов поверхностно-активных веществ как смачивателей полимерных субстратов на основе модели межфазного взаимодействия Оуэнса-Вендта. Определены компоненты энергии поверхности ряда полимерных субстратов, а также компоненты поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что растворы этих веществ характеризуются существенным снижением полярной компоненты поверхностного натяжения при увеличении дисперсионной по сравнению с водой

Ключевые слова: метод Оуэнса-Вендта, поверхностная энергия, поверхностно-активные вещества, полимеры, смачивание, угол смачивания

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ СМАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

А. В. Миронюк

Кандидат технических наук, ассистент*

E-mail: airshape@ukr.net

А. В. Придатко*

E-mail: mesha-non@rambler.ru

П. В. Сиволапов*

E-mail: summer-drummer@yandex.ua

В. А. Свидерский

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: xtkm-users@kpi.ua

*Кафедра химической технологии композиционных материалов

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, Киев, Украина, 03056

1. Введение

В данной работе рассматривается применение современных моделей смачивания для определения значений энергии поверхности полимерных субстратов, а также оценивается возможность покомпонентного определения поверхностного натяжения смачивающих растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) анионного и неионогенного типов.

Использование существующих моделей поверхностной энергии твёрдых тел для прогнозирования взаимодействия полимерных поверхностей с растворами ПАВ позволит, с одной стороны, увеличить точность прогнозирования эффекта от их применения по сравнению с существующими подходами (например, основанными на величине гидрофильно-липофильного баланса ПАВ). С другой стороны, это откроет возможность установления взаимосвязи между состоянием молекул ПАВ на границе раздела фаз и степенью изменения смачиваемости поверхности.

2. Постановка проблемы и цель статьи

Прогнозирование степени взаимодействия между жидкой и твёрдой фазами является обязательным условием при разработке ряда продуктов и технологий в химической промышленности: от бытовых моющих

средств и адгезивов до буровых и тампонажных растворов, лакокасовых систем и т.п.

Степень смачивания также является определяющим параметром и в технологии полимерных композиционных материалов при разработке процессов, включающих диспергирование пигментов в расплавах и растворах высокомолекулярных соединений, нанесения покрытий и склеивание пластиковых субстратов, активацию полимерных поверхностей [1].

Регулирование степени контакта твёрдая поверхность-жидкость осуществляется с широким использованием поверхностно-активных веществ. Выбор этих модификаторов в настоящее время базируется на использовании концепции гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [2]. Этот подход, однако, обладает ограниченной точностью, что констатируется в ряде работ [3, 4]. Одной из причин этого является эмпиричность самого значения ГЛБ.

В данной работе предлагается оценка эффективности действия поверхностно-активных веществ различных типов на основании модели межфазного взаимодействия Оуэнса-Вендта.

Целью данной работы является разработка подхода, позволяющего оценить смачиваемость полимерной поверхности растворами поверхностно-активных веществ путём использования модели Оуэнса-Вендта.

Задачами являются:

1. Определение компонентов энергии полимерных поверхностей и оценка точности измерений.

2. Получение обратного уравнения метода Оуэнса-Вендта и определение согласно нему компонентов поверхностного натяжения растворов ПАВ.

3. Формулирование выражения для расчёта значений угла смачивания растворами ПАВ полимерных поверхностей.

3. Основы метода определения энергии поверхностей

Степень взаимодействия на границе твёрдой и жидкой фаз (смачивание) обычно оценивается по показателю косинуса угла смачивания твёрдой поверхности жидкостью ($\cos\theta$) [5]. При этом, полному смачиванию поверхности соответствует значение $\cos\theta=1$, гидрофильной считается поверхность при значениях $\cos\theta$, которые лежат в диапазоне от 0 до 1, гидрофобной – от (-1) до 0. Эти значения косинуса связаны с интерпретацией уравнения Юнга-Дюпре, которое может быть записано в следующем виде (1):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТВ} - \sigma_{ТВ-Ж}}{\sigma_{Ж}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{ТВ}$ – поверхностное натяжение на границе твёрдая поверхность – газ; $\sigma_{ТВ-Ж}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость-твёрдая поверхность; $\sigma_{Ж}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ.

Очевидно, что знак косинуса определяется соотношением параметров $\sigma_{ТВ}$ и $\sigma_{ТВ-Ж}$. Сами же эти параметры являются мерой энергетического состояния межфазной поверхности. Иными словами, смачивание происходит в том случае, если $\sigma_{ТВ-Ж} < \sigma_{ТВ}$ (наблюдается уменьшение свободной поверхностной энергии), в противном случае – поверхность не смачивается, поскольку создание межфазного контакта требует повышения энергии затронутой поверхности (ΔG положительно).

Уравнение (1) носит термодинамический характер и позволяет делать феноменологические заключения, не вдаваясь в подробности процессов, происходящих на поверхности межфазного контакта [6]. В свою очередь, это снижает точность прогнозирования взаимодействий при применении данной модели. Например, теория Зисмана использует уравнение (1) в качестве базового, однако соответствующий метод определения значения удельной поверхностной энергии является достаточно точным только для поверхностей с низкой полярностью [7].

Этот факт вызвал необходимость в создании моделей, которые учитывают характер сил, действующих на межфазной поверхности. Например, известная модель Оуэнса-Вендта [8], относится к так называемым двухкомпонентным, в ней значение поверхностного натяжения рассматривается как среднее геометрическое дисперсионной (σ^D) и полярной (σ^P) его составляющих (2):

$$\sigma_{ТВ-Ж} = \sigma_{ТВ} + \sigma_{Ж} - 2(\sqrt{\sigma_{ТВ}^D \cdot \sigma_{Ж}^D} + \sqrt{\sigma_{ТВ}^P \cdot \sigma_{Ж}^P}) \quad (2)$$

при комбинировании этого уравнения с уравнением (1) получаем модель метода Оуэнса-Вендта-Рагел-Кэллаби (ОВРК), которая используется для определения компонентов поверхностной энергии твёрдых тел (3):

$$\frac{\sigma_{Ж} \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{Ж}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Ж}^P}}{\sqrt{\sigma_{Ж}^D}} \cdot \sqrt{\sigma_{ТВ}^D} + \sqrt{\sigma_{ТВ}^P}. \quad (3)$$

Применение указанного метода позволяет с достаточной степенью точности оценить компоненты поверхностной энергии материалов со средней и низкой полярностью, например, полимерных [9]. Поскольку в модели не рассматривается компонента водородного взаимодействия, а также взаимодействия по кислотно-основному типу, модель не может быть применена к ряду поверхностей с высокой распределённой энергией – например, к оксидам некоторых металлов. Для этих целей применяются модели Шульца и Ван-Осса [10].

4. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны плёнки на основе политэтрафторэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, политрифторхлорэтилена, алюминия. Пробные жидкости для определения компонент поверхностного натяжения плёнок были выбраны таким образом, чтобы не быть для них растворителями и в то же время иметь достаточно широкий разброс значений собственных компонент. Выбранные жидкости – вода, ксилол, глицерин, диметилсульфоксид, пропиленгликоль, октан, четырёххлористый углерод. Роль поверхностно-активных веществ в исследовании играли: натриевая соль линейной алкилбензсульфокислоты (продукт марки «Сульфонол») – анионоактивный модификатор, этоксилированные жирные спирты (C₁₀₋₁₈ марки «Синтанол») со степенью этоксилирования 6, 10 и 12 – неионогенные модификаторы. Концентрация всех растворов ПАВ составляла 0,5 масс. %, что значительно выше точки критической концентрации мицеллообразования для всех указанных веществ.

Краевой угол смачивания определялся стандартным методом лежащей капли с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой [11]. Для определения угла смачивания поверхностей исследуемых материалов пробными жидкостями и водными растворами поверхностно-активных веществ использован микроскоп с цифровой камерой Delta Optical HCDE-50. Значения угла смачивания определялись на основании полученных фотографий с использованием программного продукта ScopeTeck View, обеспечивающего возможность использования цифрового гониометра.

Значение полного поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ определялись методом сталагмометрии, в качестве жидкости соотвественства использована дистиллированная вода.

Построение графических зависимостей, а также прямолинейная аппроксимация и статистическая оценка выполнены при помощи программного продукта Origin 9.0.

5. Экспериментальные результаты и обсуждение

5. 1. Определение компонент поверхностной энергии субстратов

Установление общего значения поверхностного натяжения, а также его дисперсионной и полярной

компонент субстратов осуществлялось с использованием соотношения (3). Пример на рис. 1 иллюстрирует определение указанных параметров для тефлонового субстрата. По оси абсцисс (X) на графике расположены соотношения $\frac{\sqrt{\sigma_{ж}^P}}{\sqrt{\sigma_{ж}^D}}$ для пробных жидкостей; по оси ординат (Y) – произведения $\frac{\sigma_{ж} \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{ж}^D}}$ для них же. Значение $\sqrt{\sigma_{ТВ}^D}$ для поверхности определялось как ордината пересечения аппроксимационной прямой с осью ординат, а $\sqrt{\sigma_{ТВ}^P}$ как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

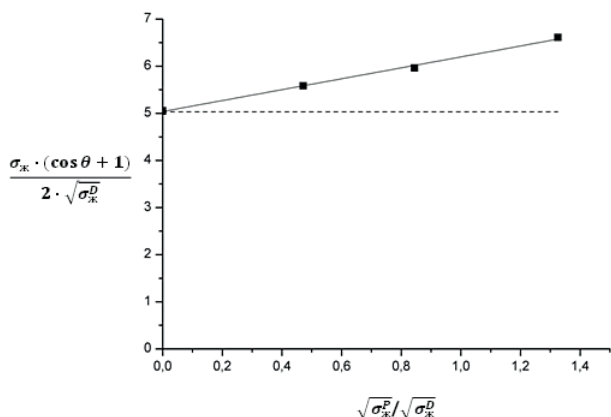


Рис. 1. Определение поверхностной энергии тефлонового субстрата:

$$\frac{\sigma_{ж} \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{ж}^D}} \text{ зависимость для пробных жидкостей от } \frac{\sqrt{\sigma_{ж}^P}}{\sqrt{\sigma_{ж}^D}}$$

Аппроксимация экспериментальной зависимости осуществлялась методом наименьших квадратов (МНК). Расчёты проводились при помощи программного пакета Origin. Полученное уравнение линейной регрессии имеет вид: $y=5,039+1,159 \cdot x$. Относительная погрешность в определении коэффициента $a_1 = 5,039$ составила 0,49 %, а $a_2 = 1,159$, соответственно, 2,93 %. Расчёт ошибки эксперимента основан на сопоставлении значений, полученных экспериментально со значениями полученными расчётным путём по указанному выше уравнению регрессии.

Из аппроксимационной зависимости на рис. 1 следует, что значения дисперсионной и полярной компоненты поверхностной энергии тефлона составляют 25,4 и 1,0 мДж/м² соответственно, общее значение поверхностного натяжения материала – 25,5 мДж/м². Коэффициент детерминации прямой R² составляет 0,997, что говорит о высокой точности проведенной аппроксимации.

Политетрафторэтилен является одним из наименее полярных полимерных материалов, по крайней мере из широко используемых промышленностью [12]. Для дальнейших исследований следовало выбрать такие поверхности, доля полярной компоненты была бы значительно выше, на основании этого было решено использовать полипропилен, полиэтилентерефталат,

политрифторхлорэтилен и алюминиевую плёнку, как материал с, предположительно, самой высокой полярной составляющей поверхностной энергии (табл. 1). Полученные данные рассортированы в порядке увеличения полярной составляющей поверхностной энергии.

Таблица 1

Параметры поверхностной энергии плёнок

Материал	$\sigma_{ТВ}^D$, мДж/м ²	$\sigma_{ТВ}^P$, мДж/м ²	$\sigma_{ТВ}$, мДж/м ²	R ²
Политетрафторэтилен	25,4	1,0	26,4	0,997
Политрифторхлорэтилен	21,3	4,1	25,4	0,990
Полипропилен	26,5	5,1	31,6	0,985
Полиэтилентерефталат	24,2	7,7	31,9	0,991
Алюминий	29,2	13,1	42,2	0,972

Все значения поверхностной энергии материалов определены с достаточно высокой точностью – коэффициент детерминации близок к 1. Значения полярной компоненты поверхностной энергии материалов варьируются в достаточно широком интервале, что позволит решать обратную задачу (определение энергии поверхности жидкостей) с удовлетворительной точностью.

Следует обратить внимание также и на тот факт, что в табл. 1 есть материалы с близкими значением общей энергии поверхности – это пары политетрафторэтилен-политрифторхлорэтилен; полипропилен-полиэтилентерефталат. При этом смачиваемость их поверхности существенно отличается, например, угол смачивания водой составляет соответственно 100 и 91 град; 84 и 73 град.

5. 2. Определение параметров поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ

Получение рабочего уравнения модели (4) по отношению к жидкостям осуществлялось с использованием соотношения (1) и (2). По виду оно практически не отличается от соотношения (3), что вызвано эквивалентностью энергий поверхности и жидкости в уравнении (2).

$$\frac{\sigma_{ж} \cdot (\cos\theta + 1)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{ТВ}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{ТВ}^P}}{\sqrt{\sigma_{ТВ}^D}} \cdot \sqrt{\sigma_{ж}^P} + \sqrt{\sigma_{ж}^D} \quad (4)$$

В приведенном выше уравнении используется параметр $\sigma_{ж}$ (поверхностное натяжение жидкости), полученный в работе методом сталагмометрии.

В табл. 2 приведены результаты определения компонентов поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ, для сравнения приведены такие же параметры для воды.

Полученные данные указывают на закономерное снижение общего значения поверхностного натяжения воды, в первую очередь за счёт существенного уменьшения полярной компоненты. Наиболее эффективным в этом отношении является раствор этокси-

лированного жирного спирта (количество моль окиси этилена = 6). В то же время, дисперсионную компоненту наиболее существенно снижает анионный сульфол и синтанол 12.

Таблица 2

Параметры поверхностного натяжения растворов ПАВ

Раствор	$\sigma_{ж}^D$, мДж/м ²	$\sigma_{ж}^P$, мДж/м ²	$\sigma_{ж}$, мДж/м ²	R ²
Вода	22,6	50,2	72,8	.*
Сульфол	33,6	2,3	35,9	0,92
Синтанол 6	39,6	1,1	40,8	0,94
Синтанол 10	36,6	3,7	40,3	0,91
Синтанол 12	33,4	3,5	36,9	0,91

* Данные взяты из источника [13]

Используя значения распределения поверхностного натяжения жидкостей по компонентам, может быть рассчитан угол смачивания раствором ПАВ любой полимерной поверхности с известными параметрами по следующему уравнению (5):

$$\theta = \alpha \cdot \cos \left(\frac{2}{\sigma_{ж}} \cdot \left(\sigma_{ТВ} - \sqrt{\sigma_{ТВ}^D \cdot \sigma_{ж}^D} - \sqrt{\sigma_{ТВ}^P \cdot \sigma_{ж}^P} \right) + 1 \right). \quad (5)$$

Например, в табл. 3 приведены для сравнения значения угла смачивания поверхности полипропилена, полученные экспериментально и путём расчётов по формуле (5).

Таблица 3

Значения углов смачивания поверхности полипропилена растворами ПАВ

Раствор	Угол смачивания, град.	
	Экспериментальный	Расчётный
Сульфол	24	25
Синтанол 6	36	32
Синтанол 10	36	36
Синтанол 12	26	29

Погрешность расчёта значения угла смачивания поверхности полимера составляет не более 10 % и при увеличении точности определения компонент энергии пробных поверхностей может быть существенно повышена.

6. Выводы

В данной работе сформулированы основы подхода оценки эффективности поверхностно-активных ве-

ществ различных типов для смачивания полимерных поверхностей. В частности, подход включает определение компонент поверхностной энергии ряда полимерных материалов на основании пробных жидкостей; определение компонент поверхностного натяжения ряда растворов ПАВов; расчёт эффективности поверхностно-активных веществ на основании предложенного выражения.

Применение указанного подхода к прогнозированию смачиваемости полимерных поверхностей может быть применено в таких областях химической технологии как лакокрасочная, технология склеивания пластиков, технология печати на полимерных плёнках.

Литература

1. Mark, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise [Text] / H. F. Mark. – John Wiley & Sons, 2013. – 1350 p.
2. Middleton, J. J. A titration method for the determination of the HLB's of Emulsifiers [Text] / J. J. Middleton // J. Soc. Cosmetic Chemists. – 1968. – № 19. – P. 129-136.
3. Guo, X. Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyetoxyated surfactants by group contribution method [Text] / X. Guo, Z.Rong, X. Yuing // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – № 298. – P. 441-450.
4. Schramm, L. L. Surfactants and their applications [Text]/ L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, D. G. Marangoni // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. – 2003. – № 99. – P. 3-48.
5. Mark, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook [Text]/ J. E. Mark // Springer. – 2007. – 1096 p.
6. Hansen, K. The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces [Text]/ K. Hansen // University of Oslo, Norway. – 2004. – 12 p.
7. Wu, J. Polymer Interface and Adhesion [Text]/ J. Wu // CRC Press. – 1982. – 630 p.
8. Carre, A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces [Text]/ A. Carre// J. Adhesion Sci. Technol. – 2007. – Vol. 21, № 10. – P. 961-981.
9. Owens, D. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers [Text]/ D. Owens, R. Wendt// J. Appl.Polym. Sci. – 1969. – № 13. – P. 1741-1747.
10. Loeb, G. I. Modern approaches to wettability [Text]/ G. I. Loeb, M. E. Schrader// HRG. – 1992. – P. 1-27.
11. Bracco, G., Holst, B. Surface science techniques. [Text]/ G.Bracco, B. Holst. - Springer Series in Surface Sciences, 51. -2013.- P. 3-9.
12. Esumi, K. Polymer Interfaces and Emulsions [Text]/ K. Esumi// CRC Press. – 1999. – 584 p.
13. Toussaint, A. F. Contact Angle, Wettability and Adhesion [Text]/ A. F. Toussaint, P. Luner// VSP, Utrecht, The Netherlands. – 1993. – 385 p.