

MAREK BRYJAK

Politechnika Wrocławska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: bryjak@novell.itn.pwr.wroc.pl

## Kontrowersje wokół określania stanu fizykochemicznego powierzchni polimerów

### SOME CONTROVERSIONS IN THE CHARACTERIZATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL CONDITION OF THE POLYMER SURFACE

**Summary** — The generally adopted method of determining the physicochemical condition of the surface of solids, including polymers, from contact angle measurements, is critically evaluated. Errors involved in the contact angle measuring method, the contact angle hysteresis and the oversimplifications often resorted to, are specified. The models developed by Fowkes (eqn. 7) [1], Chang—Chen (eqn. 14) [3], and particularly by Good—van Oss—Chaudhury (GvOC, eqn. 11) [2] are described. Typical errors made in selecting the test liquid to be used to measure the contact are pointed out. Surface titration is reanalyzed as a method for determining the surface concentration of dissociable groups. The method is believed to offer an alternative approach to establishing the nature of the surface. Reasons are reminded [22] for which the dissociation of the groups residing at the surface of a polymer differs essentially from the dissociation of these groups occurring in aqueous solutions of their low-*M* analogs. Surface titration is believed to be a reliable method of estimating the surface concentration. Author's own estimation procedure is presented in detail (eqn. 19, table 3).

**Key words:** surface tension, contact angle measurement, models of surface phenomena, surface titration of surface-borne ionogens.

#### PROBLEM STOSOWALNOŚCI RÓWNANIA YOUNGA

Profesor Fowkes, chcąc pokazać skalę trudności, na jakie napotyka badacz próbujący opisywać zjawiska powierzchniowe, zwykle swoje wystąpienia rozpoczynał następującą opowieścią: jeżeli przyjmemy, że Bóg stworzył całą materię tego świata oraz ustanowił podstawowe prawa nią rządzące, to nie ma żadnych wątpliwości, że w konstruowaniu faz powierzchniowych musiał mu przeszkadzać szatan. Przypowieść ta, mimo dwustu lat badań zjawisk zachodzących w obszarach międzyfazowych, nadal nie traci swej aktualności. Zjawiska i procesy występujące w omawianym obszarze stanowią ciągle przedmiot intensywnych badań, a przewiduje się [1], że potrzeba jeszcze wielu lat by naszą wiedzę doprowadzić do stanu, gdy istniejące teorie będą współgrały z wynikami bezpośrednich pomiarów.

Jednym z przykładów oddających ducha przypowieści Fowkesa są kontrowersje wokół wyznaczania napięcia powierzchniowego albo, mówiąc precyzyjnie, ener-

gii powierzchniowej ciała stałego. Wyznaczenie tej wartości, liczonej względem par ( $\gamma_{sp}$ ) lub względem cieczy ( $\gamma_{sl}$ ), stanowi nadal fundamentalny problem w naukach podstawowych i stosowanych. Znanych jest kilka sposobów określania tej energii. Wśród tych najważniejszych wymieniane są metody opierające się na bezpośrednich pomiarach sił adhezji, na zjawisku wznoszenia kapilarnego, szybkości sedimentacji bądź też na pomiarach kątów zwilżania. W praktyce najczęściej stosuje się tę ostatnią metodę. Założenia jej podał Young w 1805 roku i, mimo tak długiego istnienia, wciąż jeszcze stanowi ona podstawę większości współczesnych modeli.

Young stwierdził mianowicie, że w warunkach równowagi spełniona jest zależność

$$\gamma_{lv}\cos\theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sv} \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma$  — napięcie powierzchniowe,  $\theta$  — kąt zwilżania; indeksy *s*, *l* i *v* opisują odpowiednio ciało stałe, ciecz i gaz (pary).

Równanie (1) ma dwie mierzalne wielkości: napięcie powierzchniowe cieczy względem jej par ( $\gamma_{lv}$ ) oraz kąt

zwilżania (0). Ma też dwie niewiadome: napięcie powierzchniowe ciała stałego względem par ( $\gamma_{sv}$ ) oraz względem cieczy ( $\gamma_{sl}$ ). W kategoriach termodynamicznych, energia adhezji ( $W_{sl}$ ) równa jest pracy niezbędnej do rozdzielenia powierzchni ciała stałe/ciecz:

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

Po podstawieniu równania (1) otrzymuje się dobrze znaną zależność Younga—Dupre

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Jak widać, pomiar kąta zwilżania pozwala na doświadczalne wyznaczenie energii adhezji między cieczą a ciałem stałym. Obliczenia okazałyby się proste, gdyby — tak jak zakłada to równanie Younga — kąt zwilżania był wielkością stałą. W rzeczywistości, wartość doświadczalnie wyznaczonego kąta  $\theta$  zależy od sposobu jego pomiaru. Kąt graniczny w przypadku kropli cieczy zwiększającej swą objętość oraz kąt mierzony w odniesieniu do kropli malejącej mogą znacznie się różnić. Powstałą histerezę tłumaczy się na kilka sposobów. Raz stwierdza się, że jest ona efektem chropowatości powierzchni, innym razem — niejednorodności jej budowy.

Jeżeli za wartość kąta  $\theta$  w warunkach zwiększającej się objętości kropli odpowiadają obszary o małej energii powierzchniowej, to za kąt zwilżania w przypadku malejącej kropli są odpowiedzialne obszary o dużej energii powierzchniowej [2]. Zatem w przypadku, gdy równanie Younga jest spełnione, powinno ono obowiązywać w odniesieniu do obu obszarów. Zjawisko to opisał Cassie [3] zależnością (4)

$$\cos\theta_c = \phi_1 \cos\theta_1 + \phi_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

gdzie:  $\phi_1$  i  $\phi_2$  — *udziały obu faz*,  $\theta_1$  i  $\theta_2$  — *odpowiadające im kąty zwilżania*.

Zależność (4) została zmodyfikowana przez autorów pracy [4] w taki sposób, by uwzględniała ona niejednorodność na poziomie cząsteczkowym. W przypadku występowania takich niejednorodności, o skali histerezy kątów zwilżania dodatkowo mogą decydować wymiary cząsteczek cieczy stosowanej w testach [5]. Gdy jest ona większa od średniej odległości między niejednorodnościami, wówczas zanika histereza kąta zwilżania.

W przedstawionych powyżej rozważaniach przyjęto, że układ znajduje się w równowadze termodynamicznej. Niestety, w odniesieniu do powierzchni polimero- wych kontaktujących się z cieczami założenie to nie zawsze jest prawdziwe. Histereza może ulec zmianie wraz z przedłużaniem czasu kontaktu z cieczą. Zauważyli to Morra i współpr. [6] w przypadku próbki polidimetylosiloksanu zanurzonej w wodzie. Kąt zwilżania dotyczący malejącej kropli, zatem kąt charakteryzujący obszary powierzchni o dużej energii, malał w miarę przedłużania czasu kontaktu. W wyniku ruchów segmentalnych łańcuchów na powierzchni próbki pojawiało się coraz więcej grup polarnych. Powierzchnia polimeru spęcznionego wodą była już więc innym materiałem niż wyjściowy polidimetylosiloksan. Do po-

dobnych wniosków doszli Neumann i współpr. [7] badając kąt zwilżania cieczy według opracowanej przez siebie metody. Borowali oni mianowicie w próbce mały otwór, pompowali przez niego ciecz, a następnie obserwowali kształt kropli, fotografowali jej obrys i obliczali kąt zwilżania oraz odpowiadające mu napięcie powierzchniowe. Autorzy ci stwierdzili występowanie kilku typowych przebiegów zmian kąta zwilżania w zależności od objętości cieczy. W typie 1. kąt zwilżania nie zmieniał się ze zwiększaniem objętości kropli, w typie 2. kąt stopniowo malał, w typie 3. — wzrastał, natomiast w typie 4. kąt powoli zwiększał się, by po chwili gwałtownie zmaleć. Zmiany kąta przypominały kształtem zęby pily — przyrosty i spadki powtarzały się w sposób regularny.

Autorzy pracy [7] stwierdzili, że w przypadku zmian zgodnych z typem 1., wyznaczony kąt zwilżania może być wykorzystany do analizy stanu powierzchni próbki; można tu też stosować równanie Younga. W pozostałych typach zmian, w obszarze kontaktowania się obu faz zachodzą dodatkowe procesy i w tych sytuacjach nie powinno się stosować równania Younga.

W ostatnio opublikowanej pracy Kwok i Neumann [8] wykazali, że to czy dany proces zaliczyć do typu 1., czy też 2. lub 3. zależy również od szybkości przesuwania się granicy faz. W warunkach szybkiego wzrostu objętości kropli, ruchy segmentów łańcucha polimero- wego są na tyle powolne, że zmiany kąta zwilżania stają się niezauważalne; układ przypomina więc swym zachowaniem typ 1. Jednak gdy zmniejszy się szybkość pompowania cieczy, ten sam układ może wykazać przebieg charakterystyczny dla jednego z pozostałych typów. W takiej sytuacji „przebudowa” struktury powierzchniowej wywoływana przez cząsteczki cieczy zachodzi z taką samą szybkością jak przesuwanie się frontu kropli. Jest oczywiste, że zarówno w pierwszym, jak i drugim przypadku nie ma mowy o równowadze termodynamicznej, a zasadność stosowania równania Younga staje się problematyczna.

#### SŁUSZNE CZY NIESŁUSZNE INTERPRETACJE PRAC FOWKESA

Znacznie większe niż poprzednio omówione nieporozumienia wynikają ze zbyt pochopnie wyciąganych wniosków z zaakceptowanych już teorii. Popularny sposób interpretacji napięcia powierzchniowego wynika z pionierskich prac Fowkesa. Autor ten założył [9], że napięcie powierzchniowe  $i$ -tej fazy ( $\gamma_i$ ) wynika z sumowania występujących na niej składowych: dyspersyjnej ( $\gamma^d$ ), pochodzącej od wiązań wodorowych ( $\gamma^h$ ), od oddziaływań dipolowych ( $\gamma^{di}$ ) oraz od innych oddziaływań ( $\gamma^{imrc}$ ):

$$\gamma_i = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^{di} + \gamma^{imrc} \quad (5)$$

Upraszczając tę zależność, Fowkes przyjął, że napięcie powierzchniowe tworzą dwie składowe: dyspersyjna ( $\gamma^d$ ) — opisująca oddziaływania londonowskie oraz

polarna ( $\gamma^p$ ) — w skład której wchodzi wszystkie pozostałe oddziaływania:

$$\gamma_i = \gamma^d + \gamma^p \quad (6)$$

Dodatkowo Fowkes stwierdził, że w przypadku stosowania cieczy niepolarnych zależność Younga—Dupre przybiera postać:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} \quad (7)$$

Nieco później Owens i Wendt [10] rozszerzyli równanie (7) na składową polarną napięcia powierzchniowego:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (8)$$

Równanie to, zwane niekiedy „rozszerzonym równaniem Fowkesa”, jest często spotykane w literaturze przedmiotowej. Sam Fowkes wkładał dużo wysiłku w wyjaśnianie błędnych założeń przyjętych przy tworzeniu tego modelu. W ostatnim swoim artykule [11] (Fowkes zmarł niespodziewanie w październiku 1990 r.) jego irytacja musiała być bliska wybuchu, gdyż pozwolił sobie na opublikowanie następującej uwagi: „Rozpowszechnianiu fałszywego modelu Owena i Wendta winny jest niski poziom wiedzy reprezentowany przez redakcje i recenzentów wielu czasopism naukowych”.

Fowkes był również pionierem wykorzystania koncepcji oddziaływań kwasowo-zasadowych do opisu napięcia powierzchniowego. Przyjął on, że napięcie powierzchniowe stanowi sumę oddziaływań typu Lifshitz—van der Waalsa ( $\gamma^L$ ) oraz oddziaływań kwasowo-zasadowych ( $\gamma^{nb}$ ) [12]. Energia adhezji ( $W_a$ ) jest zatem sumą energii adhezji wynikającej z oddziaływań Lifshitz—van der Waalsa ( $W_a^L$ ) oraz energii oddziaływań kwasowo-zasadowych ( $W_a^{nb}$ ). Wartość  $W_a^L$  oblicza się z zależności  $W_a^L = 2\sqrt{\gamma_s^L \gamma_l^L}$ , a do określenia  $W_a^{nb}$  Fowkes proponuje następującą zależność:

$$W_a^{nb} = -fn\Delta H^{nb} \quad (9)$$

gdzie:  $f$  — czynnik wiążący ciepło oddziaływań kwasowo-zasadowych z energią powierzchniową,  $n$  — liczebność (w molach na  $m^2$ ) powstałych par kwasowo-zasadowych,  $\Delta H^{nb}$  — entalpia oddziaływań.

Entalpię oddziaływań kwasowo-zasadowych wyraża równanie Drago

$$\Delta H^{nb} = C_1 C_s + E_1 E_s \quad (10)$$

gdzie: współczynniki  $C$  i  $E$  charakteryzują, odpowiednio, składowe kowalencyjne i elektrostatyczne powstałych wiązań.

Mimo swojej prostoty, metoda proponowana przez Fowkesa nie znalazła uznania wśród badaczy. Przyczyną była zbyt mała liczba dostępnych danych umożliwiających obliczenie wartości  $\Delta H^{nb}$ . Niekiedy wartości te wyznacza się bezpośrednio z doświadczenia na drodze pomiaru przesunięć pasm absorpcji w podczerwieni lub pików w spektroskopii XPS [13]. Rozważania Fowkesa dały jednak początek nowemu spojrzeniu na zjawiska powierzchniowe. Good, van Oss i Chaudhury

(GvOC) opracowali powszechnie dotychczas stosowany model [14]. Założyli oni, że składowa oddziaływań kwasowo-zasadowych jest wielkością dwuparametryczną:

$$\gamma^{nb} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (11)$$

gdzie: symbol  $\gamma^+$  dotyczy parametru elektroakceptorowego, symbol  $\gamma^-$  — parametru elektrodonorowego.

Autorzy ci stwierdzili, że cząsteczki apolarne spełniają warunek  $\gamma^+ = \gamma^- = 0$ , natomiast w przypadku cząsteczek monopolarnych gdy  $\gamma^+ = 0$  to  $\gamma^- > 0$  lub też gdy  $\gamma^+ > 0$  to  $\gamma^- = 0$ ; cząsteczki bipolarne spełniają warunek  $\gamma^+ > 0$  oraz  $\gamma^- > 0$ .

Niestety, dość nieszczęśliwie przyjęli oni układ odniesienia. Była nim woda w temp. 20°C, w przypadku której założyli  $\gamma^+ = \gamma^- = 25,5$  mN/m. Właśnie konsekwencje tego wyboru budzą do tej pory wiele nieporozumień [15—18]. Obliczenia oparte na tym układzie odniesienia wskazują, że powierzchnie ciał stałych zanurzonych w wodzie stają się zasadowe. Na tej podstawie van Oss i współpr. stwierdzili nawet, że zjawisko to jest „prawem natury” ujawniającym uniwersalne właściwości ciał stałych [19].

Przeprowadzając obliczenia zauważono również, że wartości parametrów  $\gamma^+$  oraz  $\gamma^-$  zależą od doboru cieczy testowych. Jest to dość niespodziewana obserwacja jak na model pretendujący do uogólnionego opisu zjawisk powierzchniowych. Dodatkowo, w trakcie rozwiązywania układu równań Younga—Dupre

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^L \gamma_l^L} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \quad (12)$$

zdarza się, że otrzymuje się ujemne wartości  $\sqrt{\gamma_s^+}$  lub  $\sqrt{\gamma_s^-}$ ; teoria GvOC nie podaje dla nich sensu fizycznego.

Jest jeszcze jeden czynnik powodujący pojawienie się błędów w obliczeniach obu tych parametrów. W zestawie cieczy najczęściej stosowanych do określania kątów zwilżania występują: dijdometan, woda, gliceryna i formamid. O ile pierwsza z tych cieczy jest apolarna ( $\gamma^+ = \gamma^- = 0$ ), a w odniesieniu do drugiej przyjęto *a priori*  $\gamma^+ = \gamma^- = 25,5$  mN/m, to dwie pozostałe mają następujące udziały:  $\gamma^+ = 3,93$  mN/m i  $\gamma^- = 57,4$  mN/m (gliceryna) oraz  $\gamma^+ = 2,28$  mN/m i  $\gamma^- = 39,6$  mN/m (formamid). Rozwiązanie układu równań Younga—Dupre dotyczącego tego zestawu cieczy powoduje, że właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni nie są charakteryzowane w sposób jednoznaczny. Dijdometan, jako ciecz niepolarna, nie analizuje parametrów  $\gamma^+$  i  $\gamma^-$  powierzchni ciała stałego, natomiast woda analizuje oba parametry z taką samą dokładnością. Gliceryna i formamid dokładnie charakteryzują tylko parametr  $\gamma_s^+$ , drugi z nich jest zaś wyznaczany z dużym błędem. Taki „niesymetryczny” dobór cieczy testujących powoduje, iż rozwiązanie układu równań Younga—Dupre prowadzi zwykle do błędnych wniosków — dostrzegany zostaje tylko jeden parametr, a powierzchnię nazywa się monopolarną.

Aby uniknąć niektórych niedogodności swojego mo-

delu, van Oss zastosował pewien wybieg formalny. Mnożąc i dzieląc wyrażenia pod pierwiastkiem przez  $\gamma_i^+$  lub  $\gamma_i^-$  testującej cieczy otrzymał zależność

$$\gamma_{iw}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_i^+} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_i^-} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_i^-} \frac{\gamma_s^-}{\gamma_i^+} \quad (13)$$

z bezwymiarowymi parametrami charakteryzującymi krotności zmian kwasowości lub zasadowości powierzchni w stosunku do kwasowości lub zasadowości stosowanej cieczy. Niestety, przeliczenie parametrów bezwymiarowych na bezwzględne wartości  $\gamma_s^+$  lub  $\gamma_s^-$  wymaga zastosowania skali odniesienia.

Pewne ominięcie niedoskonałości modelu GvOC proponuje model Changa i Chena (CC) [20]. Autorzy ci założyli w swoich rozważaniach, że układ naprężeń powstaje pod wpływem pola elektrycznego. Stwierdzili oni, że siła oddziaływań kwasowo-zasadowych jest reprezentowana przez tensor drugiego stopnia z trzema niezależnymi wartościami głównymi. Biorąc cząsteczki alkanów jako wzorce, przyjęli oni następnie, że wartości główne tensorów mogą być traktowane jako wartości odniesienia; węglowodory nie są ani kwasami, ani zasadami. Porównanie wartości głównych tensora odnoszących się do testowanych substancji z wartościami odniesienia umożliwia określenie charakteru badanych związków. W przypadku, gdy obliczone wartości są większe (dodatnie) autorzy nazywają je kwasami, natomiast wartości mniejsze (ujemne) odnoszą się do zasad. Powierzchnia jest kwasowa wtedy, gdy obie wartości główne są dodatnie, natomiast zasadowa — gdy obie wartości są ujemne. Powierzchnie obojnacze mają jedną wartość dodatnią a drugą ujemną. Równanie Younga—Dupre ma wówczas postać:

$$W_a = \gamma_{iw}(1 + \cos \theta) = P_i^L P_s^L - P_i^a P_s^a - P_i^b P_s^b \quad (14)$$

gdzie:  $P$  — wartości parametrów oddziaływań, indeksy  $L$ ,  $a$  oraz  $b$ , tak jak poprzednio, oznaczają odpowiednio oddziaływanie Lifshitz—van der Waalsa, kwasowe i zasadowe.

Przedstawione równanie bardzo przypomina równanie GvOC, jednak, według autorów, nie ma wad swojego poprzednika. Dopuszcza ono mianowicie ujemne wartości parametrów charakteryzujących powierzchnię. Ostatnio autorzy ci podali wartości  $P$  charakteryzujące różne cieczy stosowane w badaniach kąta zwilżalności (tabela 1) [21].

Jak widać, większość cieczy ma charakter obojnaczy, natomiast część z nich zachowuje się jak zasady (eter propylenowy, eter etylenowy, czterochlorek etylenu lub diiodometan). Wartości parametrów  $P$  obliczone w odniesieniu do wody wskazują, że van Oss nie miał racji w swoich założeniach — kwasowość i zasadowość wody nie są równe co do wartości. Analiza danych zestawionych w tabeli 1 zaskakuje jeszcze w jednym miejscu. Diiodometan, powszechnie uważany za ciecz niepolarną ma charakter zasadowy według kryteriów przyjętych w modelu CC.

Podobnie zaskakująco wygląda przedstawione w tabeli 2 wg [21] zestawienie parametrów  $P$  dotyczące wy-

**T a b e l a 1.** Parametry  $P$  [w (mN/m)<sup>0,5</sup>] cieczy stosowanych w pomiarach kątów zwilżania [21]

**T a b l e 1.**  $P$ -parameters, (mN/m)<sup>0,5</sup>, of selected test liquids used to measure contact angles [21]

Ciecz	$P^L$	$P^a$	$P^b$
Woda	6,60	6,88	-7,40
Gliceryna	8,00	3,40	-9,30
Formamid	7,30	6,92	-4,64
Dijodometan	11,60	-4,11	-4,12
Glikol etylenowy	7,50	3,69	-5,44
Chloroform	7,10	2,04	-0,92
Aceton	6,90	0,32	-6,95
Eter dipropylenowy	6,00	-0,05	-4,70
Eter dietylenowy	6,10	-0,28	-5,94
Benzen	7,40	1,00	-1,26
Toluen	7,40	1,90	-0,50
Czterochlorek węgla	7,30	0,73	-0,17
Tetrachloroetylen	8,20	-0,70	-0,71
Dwusiarczek węgla	7,90	0,51	-0,11
Heksan	6,07	0	0
Heptan	6,34	0	0
Dekan	6,90	0	0

**T a b e l a 2.** Obliczone wartości  $P$  [w (mN/m)<sup>0,5</sup>] dotyczące wybranych polimerów [21]

**T a b l e 2.**  $P$ -parameters, (mN/m)<sup>0,5</sup>, calculated for selected polymers [21]

Polimer	$P^L$	$P^a$	$P^b$	$\gamma_s$ (mN/m)
Politetrafluoroetylen	6,30	-1,11	-2,60	17,0
Poli(fluorek winylidenu)	7,10	1,64	-3,52	31,0
Poli(fluorek winylu)	7,50	2,24	-3,16	35,2
Polietylen	7,90	0,40	-1,93	32,0

branych polimerów. Dane te wskazują, że wszystkie uwzględnione polimery mają powierzchnie mogące oddziaływać z cieczami na drodze wiązań kwasowo-zasadowych, przy czym powierzchnia politerefluoroetylenu ma charakter zdecydowanie zasadowy.

Udziały oddziaływań kwasowo-zasadowych w całej energii powierzchniowej można obliczyć na podstawie równania (15) [21]:

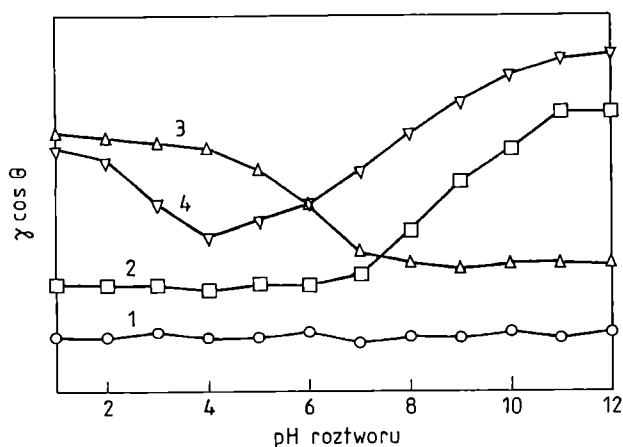
$$\gamma_s = \gamma^L + \gamma^{ab} = \frac{1}{2} (P^L)^2 - P^a P^b \quad (15)$$

Wynoszą one 14,4%, 18,6%, 20,1% i 2,4% w odniesieniu do polimerów przedstawionych w tabeli 2 czytanych od góry na dół. Wynik dość zaskakujący jak na polimery uważane do tej pory za apolarne.

#### MIARECZKOWANIE JAKO METODA OCENY CHARAKTERU POWIERZCHNI

Przedstawione dotychczas metody badania charakteru powierzchni pozwalają z pewnym przybliżeniem określić, czy badana powierzchnia polimeru jest obojętna,

kwasowa czy też zasadowa. Jednak w niektórych przypadkach wystarczy, aby ocenić powierzchnię w kategoriach kwasów i zasad Brønsteda. W takiej sytuacji charakter powierzchni, a właściwie stopień dysocjacji znajdujących się na niej grup funkcyjnych, zależy od otaczającego próbkę środowiska. Wskazali na to Whitesides i wspólnicy [22] w pracy przeglądowej podsumowującej wieloletnie badania tego zespołu. Grupy zlokalizowane na powierzchni polimerowej dysocjują w innych warunkach niż te, które znajdują się w roztworze jako związki małowczątkowe. Zwykle obserwuje się przesunięcie warunków dysocjacji nawet o kilka jednostek pH. Przyczyną tego zjawiska upatruje Whitesides w swoistej organizacji warstw przypowierzchniowych oraz, co chyba najważniejsze, w małej wartości stałej dielektrycznej środowiska, w którym występują grupy powierzchniowe. Whitesides stwierdził również, że powierzchnia polimeru staje się lepiej zwilżalna w wyniku dysocjacji znajdujących się na niej grup. Obserwuje się skokową zmianę kąta zwilżania, gdy jako ciecze testujące stosuje się roztwory wodne o różnym pH. Otrzymane krzywe, zwane krzywymi miareczkowania powierzchniowego (rys. 1), opisują charakter powierzchni. Występują przy tym



Rys. 1. Typowe przebiegi krzywych miareczkowania różnych typów powierzchni: 1 — powierzchnia obojętna, 2 — powierzchnia kwasowa, 3 — powierzchnia zasadowa, 4 — powierzchnia amfoteryczna (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. Representative surface titration courses for various types of surface: 1 — neutral, 2 — acidic, 3 — basic, 4 — amphoteric (see text for explanations)

powierzchnie obojętne (krzywa 1 — brak wpływu pH na zwilżalność), kwasowe (krzywa 2 — zwiększanie zwilżalności w określonym obszarze wzrostu pH), zasadowe (krzywa 3 — zmniejszanie zwilżalności w określonym zakresie wzrostu pH) oraz obojętne (krzywa 4 — występowanie minimum na krzywej opisującej zależność zwilżalności od pH).

Analiza charakteru zmian kątów zwilżania wraz ze zmianami wartości pH cieczy nie zawsze jednak wystarczy do scharakteryzowania powierzchni polimerów. Autor niniejszego opracowania zaproponował metodę szacowania stężenia powierzchniowych grup jonotwórczych na podstawie przebiegu krzywej miareczkowania [24]. Mianowicie, nadmiarowe stężenie powierzchniowe ( $\Gamma$ ), zgodnie z równaniem Gibbsa wyraża się zależnością

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d(\gamma \cos \theta)}{d(\ln c)} \quad (16)$$

gdzie:  $c$  — stężenie objętościowe badanej substancji.

W przypadku, gdy rozpatruje się stężenie jonów wodorowych, równanie (16) przybiera postać:

$$\Gamma = \frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{d(\gamma \cos \theta)}{d(\text{pH})} \quad (17)$$

Przedstawiając zależność  $\gamma \cos \theta = f(\text{pH})$  w obszarze skoku miareczkowego jako wielomian trzeciego stopnia  $\gamma \cos \theta = A + B \cdot \text{pH} + C \cdot (\text{pH})^2 + D \cdot (\text{pH})^3$  można określić punkt przegięcia krzywej miareczkowania, tj. wyznaczyć warunki, w których połowa grup zostanie zdysocjowana:

$$\frac{d^2(\gamma \cos \theta)}{d(\text{pH})^2} = 2C + 6D(\text{pH}_{1/2}) = 0 \quad (18)$$

Odpowiadające tym warunkom nadmiarowe stężenie powierzchniowe grup jonotwórczych oblicza się z zależności:

$$\Gamma_{1/2} = -\frac{1}{2,303RT} [B + 2C(\text{pH}_{1/2}) + 3D(\text{pH}_{1/2})^2] \quad (19)$$

Właśnie tak obliczone nadmiarowe stężenie powierzchniowe ( $\Gamma_{1/2}$ ) może być potraktowane jako miara stężenia powierzchniowego grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej.

Zgodnie z podaną procedurą, obliczono stężenie powierzchniowe grup o charakterze kwasowym i zasadowym na powierzchni polisulfonu poddanej modyfikacji w plazmie 2,45 GHz [24]; wyniki zawiera tabela 3.

T a b e l a 3. Stężenie grup kwasowych i zasadowych na powierzchni polisulfonu „Udel 1700” poddanej działaniu plazmy CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i *n*-butyloaminy [24]

T a b l e 3. The calculated surface concentrations of acidic and basic groups at the Udel 1700 polysulfone surface exposed to carbon dioxide plasma, or nitrogen plasma, or *n*-butylamine plasma [24]

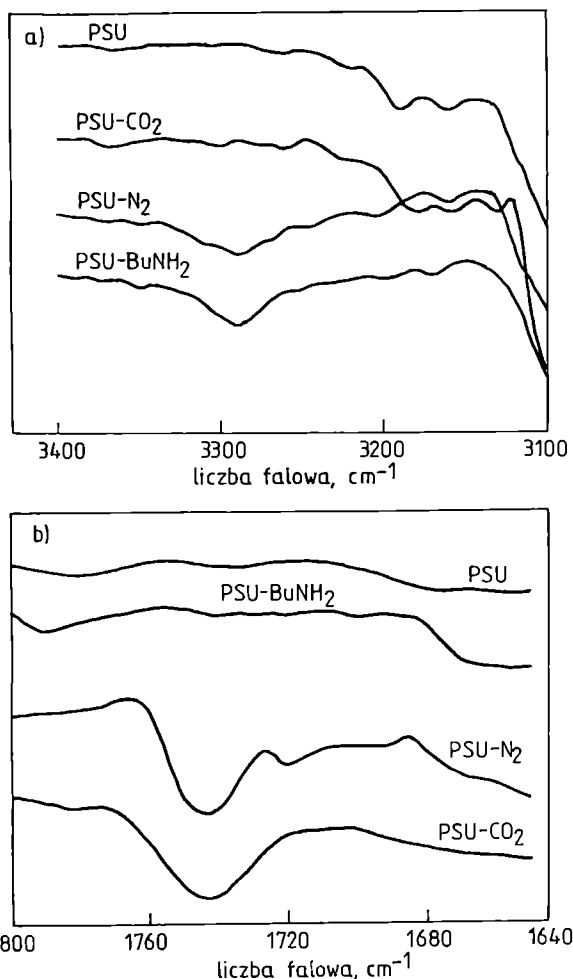
Plazma	Rodzaj grup	Stężenie, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
CO <sub>2</sub>	kwasowe	0,15
N <sub>2</sub>	kwasowe	0,06
	zasadowe	0,38
<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	zasadowe	2,50

Tak więc powierzchnia poddana działaniu plazmy  $\text{CO}_2$  wykazuje charakter kwasowy. Plazma butyloaminy powoduje na powierzchni osadzanie polimeru zawierającego ugrupowania aminowe — powierzchnia ma charakter zasadowy. Natomiast pod wpływem plazmy azotu następuje powstawanie na powierzchni obu rodzajów ugrupowań: kwasowych i zasadowych. Tworzą się one w wyniku wbudowania azotu w grupy powierzchniowe oraz częściowego utleniania polimeru (śladowe ilości tlenu w gazach reakcyjnych oraz możliwość występowania reakcji następczej).

W celu potwierdzenia powyższych obserwacji wykonano analizy otrzymanych próbek metodą ATR<sup>\*</sup>-FTIR. Widma powierzchni polisulfonu modyfikowanej różnymi rodzajami plazmy zostały szczegółowo omówione w naszych oryginalnych publikacjach [25—29]. W niniejszym opracowaniu, jedynie dla celów porównawczych, wybrano dwa zakresy widm, w których powstające grupy aminowe oraz karbonylowe (kwasowe) są najlepiej widoczne (rys. 2). W zakresie  $3400\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$  widać wyraźnie szerokie pasmo absorpcji z maksimum przypadającym w okolicach  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Pasma to jest charakterystyczne dla grup aminowych, choć nie można tu całkowicie wykluczyć absorpcji pochodzącej od grup hydroksylowych lub amidowych. Brak w tym obszarze pasma absorpcji w przypadku próbek modyfikowanych w plazmie  $\text{CO}_2$  może jedynie pośrednio wskazywać na to, że absorpcja jest tu wywołana przez ugrupowania  $-\text{NH}_2$ . Dopiero przeprowadzone przez nas ostatnio analizy widm XPS [27, 28] pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, że na powierzchni polisulfonu zostały wbudowane grupy aminowe.

O wiele bardziej jednoznaczna jest natomiast analiza występowania powierzchniowych grup kwasowych. Wyraźne pasmo absorpcji w zakresie  $1740\text{—}1720\text{ cm}^{-1}$  świadczy o obecności ugrupowań karbonylowych w próbkach poddanych działaniu plazmy  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ .

Analiza widm ATR-FTIR potwierdziła więc wcześniejsze wyniki wskazujące, że pod wpływem działania różnych rodzajów plazmy na powierzchni polisulfonu pojawiają się ugrupowania aminowe (próbki PSU-BuNH<sub>2</sub> i PSU-N<sub>2</sub>), którym mogą towarzyszyć ugrupowania karbonylowe (próbki PSU-N<sub>2</sub> i PSU-CO<sub>2</sub>). Należy też zauważyć, że analiza ATR-FTIR pozwala na określenie jedynie rodzaju występujących grup, albowiem w warunkach typowego ustawienia kryształu germanu, tj. gdy kąt wnikania promieniowania w próbkę wynosi  $45^\circ$ , w badanej próbce analizuje się warstwę ok. 100 razy grubszą od obszaru zmian wywołanych działaniem plazmy. W konsekwencji, intensywności absorpcji ugrupowań wprowadzonych w warstwę powierzchniową są małe i mogą być „przysłonięte” pasmami ugrupowań tworzących polimer podstawowy.



Rys. 2. Widma ATR-FTIR powierzchni polisulfonu (PSU) modyfikowanego w plazmie dwutlenku węgla (PSU-CO<sub>2</sub>), azotu (PSU-N<sub>2</sub>) oraz butyloaminy (PSU-BuNH<sub>2</sub>); a) zakres  $3400\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$ , b) zakres  $1800\text{—}1640\text{ cm}^{-1}$

Fig. 2. The ATR-FTIR spectra of polysulfone (PSU) surface exposed to carbon dioxide plasma (PSU-CO<sub>2</sub>), nitrogen plasma (PSU-N<sub>2</sub>), and butylamine plasma (PSU-BuNH<sub>2</sub>): a —  $3400\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$ , b —  $1800\text{—}1640\text{ cm}^{-1}$

#### PODSUMOWANIE

Oceny charakteru powierzchniowego polimerów powinno się dokonywać w sposób umiejętny, a do otrzymanych wyników podchodzić krytycznie. Dotyczy to zwłaszcza polimerów, gdyż w trakcie pomiarów kątów zwilżania nie uwzględnia się przebudowy warstwy powierzchniowej wywołanej przez stosowane ciecze. Z dużym sceptycyzmem należy również traktować charakteryzowanie powierzchni w kategoriach kwasowo-zasadowych gdy stosuje się model Gooda—van Ossa—Chaudhury’ego. Fakt, że z obliczeń wynika zasadowy charakter powierzchni nie oznacza wcale, iż w rzeczywistości jest ona zasadowa.

Wydaje się, że przedstawiona w tej pracy metoda miareczkowania powierzchniowego pozwala na jedno-

\*) ATR — Attenuated Total Reflectance.

znaczne określenie charakteru powierzchni polimerów. Umożliwia ona, w przeciwieństwie do metody ATR-FTIR, ilościowe określenie stężenia grup kwasowych i zasadowych znajdujących się na powierzchni modyfikowanych polimerów.

## LITERATURA

1. Garbassi M., Morra M., Occhiello E.: „Polymer surfaces: from physics to technology”, J. Wiley, Chichester 1998, str. 143.
2. Johnson R. E., Dettre R. H.: *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, 1744.
3. Cassie A. B. D.: *Dis. Faraday Soc.* 1948, **3**, 16.
4. Israelachvili J. N., Gee M. L.: *Langmuir* 1989, **5**, 288.
5. Fadeev A. Y., McCarthy T. J.: *Langmuir* 1999, **15**, 3759.
6. Morra M., Occhiello E., Garbassi F., Marola R., Humprey P.: *J. Colloid Interface Sci.* 1990, **137**, 11.
7. Kwok D. Y., Lam C. N. V., Li A., Leung A., Wu R., Mok E., Neumann A. W.: *Colloids Surfaces A-Phys-Chem. Eng. Aspects* 1998, **142**, 219.
8. Kwok D. Y., Neumann A. W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999, **81**, 167.
9. Fowkes F. M.: *Ind. Eng. Chem.* 1964, **56**, 40.
10. Owens K. D., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
11. Fowkes F. M., Kaczinski M. B., Dwight D. W.: *Langmuir* 1991, **7**, 2464.
12. Fowkes F. M., Mostafa M. A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1978, **17**, 3.
13. Chehimi M. M., Delamar M., Kurdi J., Arefi-Khonsari F., Lavarte V., Watts J. F.: „Characterization of acid-base properties of polymer surface by XPS” w „Acid base interactions” (red. Mittal K. L.), VSP, Dordrecht 2000, str. 275.
14. van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987, **28**, 35.
15. Della Volpe C., Siboni S.: *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **195**, 121.
16. Della Volpe C., Siboni S.: „Troubleshooting of surface free energy acid-base theory applied to solid surfaces: the case of Good, van Oss and Chaudhury theory” w „Acid base interactions” (red. Mittal K. L.), VSP, Dordrecht 2000, str. 55.
17. Lee L. H.: *Langmuir* 1996, **12**, 1681.
18. Shen Q.: *Langmuir* 2000, **16**, 4394.
19. van Oss C. J., Griese R. F., Wu W.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 71.
20. Chen D., Chang W. V.: *Langmuir* 1991, **7**, 281.
21. Chang W. V., Qin X.: „Repulsive acid-base interactions: fantasy and reality” w „Acid base interactions” (red. Mittal K. L.), VSP, Dordrecht 2000, str. 3.
22. Whitesides G. M., Biebouyck H. A., Folkers J. P., Prime E. L.: „Acid-base interaction in wetting” w „Acid-base interactions” (red. Mittal K. L., Anderson H. R.), VSP, Utrecht 1991, str. 229.
23. Shahidzadeh-Ahmadi N., Arefi-Konsari F., Amourox J.: *J. Mater. Sci.* 1995, **5**, 226.
24. Bryjak M., Gancarz I., Poźniak G.: *Langmuir* 1999, **15**, 6400.
25. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 1563.
26. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1419.
27. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: *Eur. Polym. J.* 2001, przyjęte do druku.
28. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: *Eur. Polym. J.* w przygotowaniu.
29. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: *Acta Polym.* 1999, **59**, 317.