

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MARIAN ŻENKIEWICZ

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Instytut Techniki
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Analiza głównych uwarunkowań metody van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda w badaniach warstwy wierzchniej materiałów polimerowych

Streszczenie — Przedstawiono wybrane problemy związane z badaniami warstwy wierzchniej (WW) ciał stałych. Przeprowadzono analizę istotnych ograniczeń dotyczących metody van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda (vOCG), stosowanej w obliczeniach swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) materiałów polimerowych. Szczegółowo omówiono niektóre przyczyny rozbieżności w wynikach tych obliczeń uzyskiwanych przez różnych autorów. Wskazano mianowicie na potrzebę stosowania analizy algebraicznej podczas wyboru koniecznych w metodzie vOCG zestawu trzech cieczy pomiarowych; daje to możliwość eliminowania zestawów będących przyczyną złego uwarunkowania układu równań, służących do obliczania *SEP*. Zaprezentowano też wpływ właściwego wyboru skali składowych (kwasowej i zasadowej) *SEP* wody na trafną ocenę niektórych właściwości badanych materiałów. Sformułowano wnioski ogólne dotyczące źródeł kontrowersji związanych z metodą van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, warstwa wierzchnia, swobodna energia powierzchniowa, metoda van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda.

THE ANALYSIS OF PRINCIPAL CONDITIONS OF VAN OSS-CHAUNHURY-GOOD’S METHOD IN INVESTIGATIONS OF SURFACE LAYERS OF POLYMERIC MATERIALS

Summary — The selected problems related to investigations of surface layers (WW) of solids were presented. The analysis of essential limits of van Oss—Chaunhury—Good’s (vOCG) method, used for calculation of surface free energy (*SEP*) of polymeric materials, has been done. Some reasons of discrepancy between the results of calculations, obtained by various authors, were discussed in details. Namely, the need of use of algebraic analysis for selection of the set of three measured liquids, which are necessary in vOCG method, has been pointed. It makes possible to eliminate the sets of liquids being the reasons of bad conditioning of the sets of equations for *SEP* calculation. The effect of the proper selection of scale of components (acidic and basic ones) of *SEP* of water on the right evaluation of selected properties of the materials investigated was also presented (Table 1&2). General conclusions concerning the causes of controversy over van Oss—Chaunhury—Good’s method were formulated.

Key words: polymer materials, surface layer, free surface energy, van Oss—Chaunhury—Good’s method.

OBECNY STAN BADAŃ NAD OKREŚLANIEM
WARTOŚCI SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ
MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
— PRZEGLĄD OGÓLNY

Złożone zjawiska fizyczne i chemiczne, zachodzące na powierzchni lub w warstwie wierzchniej (WW) materiałów polimerowych trudno podają się dokładnemu opisowi naukowemu. Ograniczenia eksperymentalne wynikają tu przede wszystkim z bardzo małych wymiarów badanych struktur (przedmiotem oceny są najczęściej obiekty o wymiarach zbliżonych do wymiarów pojedynczych atomów), a także z tego powodu, że w wielu przypadkach samo badanie powoduje zmiany właściwości danego obiektu. Ograniczenia takie występują np. w następujących przypadkach:

— badania WW polimerów metodą spektroskopii elektronowej, podczas których mogą następować uszkodzenia makrocząsteczek polimeru i wydzielanie się pewnych substancji lotnych [1—5];

— badania struktury powierzchni za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej, kiedy to struktura zostaje zmieniona wskutek zarówno uprzedniego napylania na nią cienkiej warstwy metalu, jak i oddziaływania strumienia elektronów (w znacznie mniejszym stopniu dotyczy to badań metodą mikroskopii sił atomowych) [6—9];

— badania zwilżalności powierzchni materiałów polimerowych cieczami pomiarowymi zmieniającymi WW (pęcznienie, rozpuszczanie, zmiany chemiczne, reorganizacja makrocząsteczek znajdujących się w warstwie wierzchniej badanego materiału), co może być źródłem istotnych błędów pomiarowych [9—12].

Należy zwrócić uwagę na fakt, że komplikacje pojawiające się w badaniach WW polimerów są znacznie większe niż w przypadku badań metali lub materiałów ceramicznych. Dlatego niezwykle trafne jest stwierdzenie znakomitego fizyka Wolfganga Pauliego, iż „Bóg stworzył materię, ale powierzchnia jest dziełem szatana”.

Badania zwilżalności materiałów polimerowych w stanie stałym i określenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) na podstawie kąta zwilżania są utrudniane przez liczne ograniczenia natury technicznej, a ich interpretacja — przez poważne kontrowersje naukowe. Dotyczą one m.in. problemów równowagi termodynamicznej w odniesieniu do metastabilności kropli pomiarowej i kąta zwilżania, interpretacji fizycznej kąta napływu i kąta cofania, źródła różnic w wynikach obliczeń *SEP* wykonywanych poszczególnymi metodami, kwasowości i zasadowości WW różnych materiałów polimerowych badanych metodą van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda (vOCG), odpowiedniego doboru cieczy pomiarowych do badań *SEP* oraz określania składowej kwasowej i zasadowej *SEP* cieczy pomiarowych. Problemy te wyznaczają obecnie główne kierunki badań zjawisk powierzchniowych zachodzących w materiałach polimerowych [13—18].

Równania Younga i Laplace’a od dwustu lat stanowią fundament wszystkich metod służących do obliczania *SEP* na podstawie pomiarów kąta zwilżania lub kształtu kropli pomiarowej. Dopiero jednak w drugiej połowie XX wieku szybki rozwój badań nad zjawiskami występującymi na granicy faz (w tym procesów zwilżania) doprowadził do opracowania podstaw teoretycznych i empirycznych kilku metod określania wartości *SEP* ciał stałych, ze szczególnym uwzględnieniem powszechnie wprowadzanych dopiero w tym okresie materiałów polimerowych.

Podstawowe znaczenie w badaniach swobodnej energii mają metody: Zismana [19, 20], Owensa—Wendta (OW — zwana też niekiedy metodą Kaeble’a) [21, 22], Wu (będąca pewną odmianą poprzedniej) [23, 24] oraz stosunkowo nowa metoda van Ossa—Chaunhury’ego—Gooda [25, 26]. Ta ostatnia jest obecnie przedmiotem zainteresowania wielu badaczy i wywołuje ożywione dyskusje naukowe.

Istotną rolę odgrywa także metoda wykorzystująca tzw. równanie stanu, zwane równaniem Neumanna [27—29], kontrowersyjne jednak z powodu braku jednoznacznego określenia charakteru występującej w nim stałej β ; dotychczas nie ustalono czy ma ona charakter uniwersalnej stałej materiałowej, czy też jest jedynie czynnikiem korekcyjnym w tym równaniu.

Najnowszą i odrębną propozycją obliczania *SEP* na podstawie wartości kąta napływu i kąta cofania, mierzonych z zastosowaniem tylko jednej cieczy pomiarowej [30, 31] jest metoda histerezy kąta zwilżania.

Największe zastosowanie w dotychczas prowadzonych badaniach naukowych znalazła metoda OW, wykorzystująca głównie wodę i diiodometan w charakterze pary cieczy pomiarowych. Szybko postępujące zainteresowanie metodą vOCG, umożliwiającą wprawdzie lepsze poznanie warstwy wierzchniej, lecz wymagającą stosowania co najmniej trzech odpowiednio dobranych cieczy pomiarowych, inspirowane do podejmowania coraz to nowych badań. Prowadzone obecnie prace dotyczą również matematycznej analizy warunków, jakie powinny spełniać zestawy cieczy pomiarowych i wynikających z tych warunków układów równań, będących podstawą obliczania *SEP* [32—34].

Dominująca liczba publikacji dotyczących przedstawionych wyżej zagadnień opiera się na pracach eksperymentalnych wykonywanych głównie w odniesieniu do polimerów bądź materiałów polimerowych z niemodyfikowaną WW. W praktyce przemysłowej występuje natomiast konieczność określania *SEP* materiałów polimerowych poddawanych modyfikowaniu WW, co było przedmiotem wielu naszych prac [4, 35—43].

W niniejszym artykule dokonano analizy niektórych dyskusyjnych zagadnień, będących przedmiotem aktualnych badań a dotyczących określania wartości *SEP* materiałów polimerowych z zastosowaniem metody vOCG.

PODSTAWOWE KONTROWERSJE ZWIĄZANE
Z METODĄ vOCCG

Podstawowym założeniem zaproponowanym przez Fowkesa [44] i przyjętym w metodzie vOCCG jest możliwość wyodrębnienia niezależnych składowych SEP dowolnej cieczy i dowolnego ciała stałego. Składowe te są wynikiem występujących na granicach faz różnych oddziaływań międzycząsteczkowych, mianowicie: dyspersyjnych, dipolowych (w tym typu: dipol-dipol, dipol-dipol indukowany), elektrostatycznych, wiązań wodorowych, wiązań typu π - π oraz wiązań donorowo-akceptorowych. Twórcy metody vOCCG przyjęli [25, 26], że wszystkie takie oddziaływania można przedstawić w postaci sumy oddziaływań Lifshitz—van der Waalsa (LW) oraz oddziaływań kwasowo-zasadowych (AB), opisywanych przez Lewisa; w tych ostatnich główną rolę odgrywają wiązania wodorowe [45, 46].

Uwzględniając te założenia, wartość SEP (γ_s) ciała stałego wyznacza się w postaci rozwiązania układu trzech równań liniowych mających postać:

$$\left(\gamma_s^{LW} \gamma_{Li}^{LW}\right)^{0,5} + \left(\gamma_s^+ \gamma_{Li}^-\right)^{0,5} + \left(\gamma_s^- \gamma_{Li}^+\right)^{0,5} = \gamma_{Li}(1 + \cos \Theta_i)/2 \quad (1)$$

gdzie $i = 1, 2, 3$

oraz równania:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\left(\gamma_s^+ \gamma_s^-\right)^{0,5} \quad (2)$$

gdzie: γ_s^{LW} — składowa Lifshitz—van der Waalsa γ_s , reprezentująca międzycząsteczkowe oddziaływania dalekiego zasięgu; γ_s^{AB} — składowa kwasowo-zasadowa γ_s , reprezentująca oddziaływania kwasowo-zasadowe; γ_s^+ — składowa kwasowa γ_s ; γ_s^- — składowa zasadowa γ_s ; Θ_i — kąt zwilżania.

Człony zawierające indeksy dolne w postaci „Li” odpowiadają analogicznym wielkościom trzech różnych cieczy pomiarowych (stosowanych w danych badaniach) i są w tych równaniach wielkościami znanymi, wyznaczonymi na podstawie innych procedur badawczych.

Za niewiadome w układzie (1) przyjmuje się $(\gamma_s^{LW})^{0,5}$, $(\gamma_s^+)^{0,5}$ i $(\gamma_s^-)^{0,5}$.

Kontrowersje budzi sposób wyprowadzenia układu równań (1); np. Della Volpe i in. twierdzą, że układ ten powstał głównie w wyniku aproksymacji danych doświadczalnych i nie ma on odpowiednich podstaw teoretycznych z zakresu termodynamiki [33]. Liczne wątpliwości pojawiają się także w przypadkach takich rozwiązań układu (1), w których co najmniej jedna z dwóch niewiadomych $(\gamma_s^+)^{0,5}$ i $(\gamma_s^-)^{0,5}$ przyjmuje wartości ujemne. Podobne sprzeczności dotyczą oceny stopnia kwasowości i zasadowości WW różnych materiałów, przeprowadzonej na podstawie wyników badań uzyskanych metodą vOCCG (tzn. na podstawie wartości γ_s^+ i γ_s^-). Z analizy tej wynika, że w przeważającej większości badanych ciał w warstwie wierzchniej dominują cechy za-

sadowe, co nie jest zgodne z wynikami badań wykonanych innymi metodami [47, 48].

PRZYCZYNY ROZBIEŻNOŚCI WYNIKÓW OBLICZEŃ

Do najważniejszych przyczyn rozbieżności w wartościach γ_s i jej składowych obliczanych metodą vOCCG zalicza się:

a) właściwości układu równań (1), a w szczególności rodzaj jego uwarunkowania — układ równań liniowych jest źle uwarunkowany wówczas, gdy małe błędy w danych powodują duże względne zmiany rozwiązania;

b) niewłaściwy dobór cieczy pomiarowych — ich oddziaływanie z cząsteczkami WW badanego materiału może powodować jego rozpuszczanie lub pęcznienie, a także wnikanie weń cieczy pomiarowych;

c) nieodpowiedni wybór skali odniesienia do obliczeń wartości składowych kwasowej i zasadowej SEP;

d) błędy eksperymentalne związane z niewłaściwym określaniem kąta zwilżania — w przypadku najpowszechniejszej metody pomiaru tego kąta (goniometrii) są to przede wszystkim: błędne określenie stycznej do kropli pomiarowej w punkcie styku trzech faz, niedokładne odczyty wartości kąta zwilżania na skali goniometru, różnice w czasie od chwili posadowienia kropli pomiarowej do chwili odczytu wartości kąta zwilżania (a tym samym różnice w stopniu odparowania cieczy pomiarowej) oraz nieuwzględnienie deformacji kształtu kropli cieczy pomiarowej.

Przedmiotem naszej dalszej analizy będą przyczyny wymienione w punktach a), b) i c), ponieważ mają charakter systemowy. Błędy wymienione w punkcie d) — o charakterze indywidualnym — w istotny wprawdzie sposób wpływają na rozwiązanie (tzn. na obliczone wartości niewiadomych), ale ich wartości są subiektywne, zależą bowiem głównie od kwalifikacji i staranności personelu prowadzącego pomiary oraz od rodzaju aparatury badawczej.

Złe uwarunkowanie układu równań liniowych (1)

Wpływ złego uwarunkowania układu równań liniowych (1) na jego rozwiązanie można łatwo zrozumieć na podstawie następującego przykładu. Rozwiązaniem układu dwóch równań liniowych $x + 20y = 21$ i $2x + 41y = 43$ jest para liczb: $x = 1$ i $y = 1$.

Jeżeli w pierwszym równaniu zmienimy wartość współczynnika przy niewiadomej y z 20 na 19,99 (tzn. tylko o 0,05 % jego wartości) to rozwiązaniem nowego układu: $x + 19,99y = 21$ i $2x + 41y = 43$ jest para liczb: $x \approx 1,41$ i $y \approx 0,98$. Wynika stąd, że bardzo małe zaburzenie wartości tylko jednego współczynnika (tu o 0,05 %) w omawianym układzie równań powoduje wielokrotnie większe zmiany rozwiązania (zwiększenie wartości x o ok. 41 % i zmniejszenie wartości y o ok. 2 %). Z kolei zmiana dokładności określenia wartości każdego z czterech współczynników tego układu (czyli włączając w to

wartości występujące po prawej stronie równania) o 0,01, prowadzi do układu $x + 19,99y = 21,01$ i $2x + 41,01y = 42,99$, którego rozwiązaniem jest para liczb: $x \approx 2,18$ i $y \approx 0,94$. W tym przypadku bardzo małe zmiany kolejnych wartości liczbowych (odpowiednio o 0,05; 0,0476; 0,0244 i 0,0233 %) powodują bardzo duże zmiany rozwiązania (zwiększenie wartości x o ok. 118 % i zmniejszenie wartości y o ok. 6 %).

Źle uwarunkowany układ równań liniowych to taki, w którym poszczególne wartości współczynników przy niewiadomych określa się na podstawie odrębnych pomiarów i obliczeń, w których nawet bardzo mały błąd (pomiarowy lub obliczeniowy) już w przypadku tylko jednej z tych wartości całkowicie zniekształca rozwiązanie. Również błędy (pomiarowe bądź obliczeniowe) związane z określaniem wartości pozostałych współczynników przy niewiadomych, a także błędy popełnione w danym eksperymencie [dotyczące wartości współczynników znajdujących się z prawej strony w poszczególnych równaniach układu (1)], mogą spowodować, iż uzyskane rozwiązanie będzie niezgodne z dotychczasowym stanem wiedzy bądź ze spodziewanym wynikiem, a więc może to być rozwiązanie niewłaściwe.

Układ równań (1) może być również przedstawiony w postaci macierzowej:

$$\mathbf{AX} = \mathbf{B} \quad (3)$$

gdzie: \mathbf{A} — macierz o wymiarach 3×3 układu (1), której kolejne wiersze i ($i = 1, 2, 3$) składają się ze współczynników $(\gamma_s^{LW})^{0,5}$, $(\gamma_s^+)^{0,5}$ oraz $(\gamma_s^-)^{0,5}$; \mathbf{X} — macierz jednokolumnowa o współczynnikach będących niewiadomymi postaci: $(\gamma_s^{LW})^{0,5}$, $(\gamma_s^+)^{0,5}$ i $(\gamma_s^-)^{0,5}$; \mathbf{B} — macierz jednokolumnowa o współczynnikach postaci: $\gamma_{Li}(1 + \cos\Theta_i)/2$.

Rozwiązanie układu (3), tzn. wyznaczenie wartości współczynników macierzy \mathbf{X} , jest zadaniem prostym, wykonywanym według reguł algebry liniowej.

Analiza uwarunkowania układu (3) pozwala zauważyć, że zależy ono od wartości współczynników zarówno macierzy \mathbf{A} , jak i macierzy \mathbf{B} , na co przekonywująco wskazała druga część przedstawionego wyżej przykładu. W obu jednak przypadkach sytuacja jest różna. Współczynniki macierzy \mathbf{A} są bowiem przedmiotem procedury dwustopniowego wyboru dokonywanego przez eksperymentatora; mianowicie, pierwszy wybór dotyczy konkretnego zestawu trzech cieczy pomiarowych, drugi — doboru (z istniejących źródeł literaturowych) wartości charakterystycznych w odniesieniu do tych cieczy (tzn. γ_{Li}^{LW} , γ_{Li}^+ i γ_{Li}^- , a wartości te są niekiedy różne w różnych publikacjach) lub samodzielnego wykonania pomiarów i obliczeń. Wartości współczynników macierzy \mathbf{B} są natomiast bezpośrednim odzwierciedleniem wielkości mierzonych podczas badań, np. wartości Θ_i .

Ponieważ wartości współczynników macierzy \mathbf{A} zależą tylko od decyzji eksperymentatora, bardzo ważne jest ustalenie takiego kryterium wyboru zestawu cieczy pomiarowych, aby uwarunkowanie układu (3) było jak

najlepsze. W tym celu przeprowadza się postępowanie oparte na teorii macierzy i algebrze liniowej. Ma ono charakter procedury ściśle matematycznej, wykonywanej na współczynnikach macierzy \mathbf{A} , a więc na wartościach składowych SEP cieczy danego zestawu. Zasadnicze znaczenie mają tu pojęcia „norma macierzy \mathbf{A} ”, oznaczana symbolem „ $\|\mathbf{A}\|$ ”, oraz „liczba warunkowa macierzy \mathbf{A} ”, oznaczana symbolem „ $\text{cond}(\mathbf{A})$ ”. Normą macierzy może być dowolna funkcja przyporządkowująca jej wartości wartościom ze zbioru liczb rzeczywistych i spełniająca aksjomaty normy [49].

Liczba warunkowa macierzy i jej norma są związane następującą zależnością:

$$\text{cond}(\mathbf{A}) = \|\mathbf{A}\| \cdot \|\mathbf{A}^{-1}\| \quad (4)$$

gdzie: \mathbf{A}^{-1} — macierz odwrotna do macierzy \mathbf{A} .

Jedną z funkcji spełniającą aksjomaty normy i przydatną w analizie uwarunkowania macierzy \mathbf{A} ma postać (5) [16]:

$$\|\mathbf{A}\| = \max_{(1 \leq j \leq 3)} \sum_{i=1}^3 |a_{ij}| \quad (5)$$

gdzie: $|a_{ij}|$ — wartość bezwzględna współczynnika a_{ij} macierzy \mathbf{A} , znajdującego się w i -tym wierszu i w j -tej kolumnie tej macierzy.

Matematycznie właściwy wybór trójelementowego zestawu cieczy pomiarowych do badań kąta zwilżania i obliczania SEP polega na wyodrębnieniu wszystkich różnych trójelementowych zestawów ze zbioru dostępnych cieczy pomiarowych. Następnie, oblicza się wartości $\text{cond}(\mathbf{A})$ każdego zestawu pomiarowego i ustawia je w ciąg rosnącym. Ponieważ wraz ze wzrostem wartości $\text{cond}(\mathbf{A})$ pogarsza się uwarunkowanie układu równań liniowych (1) (odpowiadającego danemu zestawowi cieczy pomiarowych), ze względów matematycznych do pomiarów kąta zwilżania i obliczeń SEP wybiera się taki zestaw cieczy, którego wartość $\text{cond}(\mathbf{A})$ jest najmniejsza.

Wartości $\text{cond}(\mathbf{A})$ tej samej macierzy \mathbf{A} zależą od wybranej normy, dlatego też wartości takie uzyskane wskutek przyjęcia różnych norm nie są porównywalne. Ponieważ jednak normy w przestrzeni R^n (a tym samym w przestrzeni R^3 , będącej przedmiotem niniejszych rozważań) są równoważne, to, niezależnie od postaci przyjętej normy, kolejność poszczególnych zestawów cieczy pomiarowych [w odpowiadającym tym zestawom ciąg rosnącym wartości $\text{cond}(\mathbf{A})$] jest zawsze taka sama. Z tego względu istnieje dowolność wyboru postaci normy. Ważną zaletą takiego sposobu oceny przydatności poszczególnych zestawów cieczy pomiarowych jest możliwość ich wyboru *a priori*, co pozwala na uniknięcie błędów związanych ze złym uwarunkowaniem układu (1).

W pracy [16] przedstawiono analizę ponad 30 różnych zestawów cieczy pomiarowych pod względem uwarunkowań odpowiadających im układów równań liniowych. Z analizy tej wynika, że najlepiej uwarunko-

wane są układy równań liniowych, odpowiadające zestawom zawierającym wodę, glikol etylenowy i wybraną ciecz z szeregu alkanów. Powszechnie stosowane zestawy cieczy pomiarowych spełniające kryterium dobrego uwarunkowania to układy: woda–gliceryna–dijodometan, woda–formamid–dijodometan i woda–formamid– α -bromonaftalen. Natomiast zestawy: gliceryna–formamid–dijodometan i gliceryna–formamid– α -bromonaftalen tego kryterium nie spełniają. Wartości $\text{cond}(\mathbf{A})$, obliczone przez nas na podstawie zależności (4) i danych eksperymentalnych poszczególnych cieczy pomiarowych przyjętych przez nas w [41, 42], wynoszą odpowiednio: 6,29; 7,54 i 7,35 w odniesieniu do macierzy \mathbf{A} wyżej wymienionych trzech zestawów cieczy spełniających kryterium dobrego uwarunkowania i odpowiednio 191,46 oraz 186,80 w przypadku dwóch zestawów, które nie spełniają tego kryterium.

Oszacowanie błędu względnego obliczonej wartości SEP badanego ciała, który to błąd wynika z niedokładności w wyznaczaniu wartości składowych cieczy pomiarowych stosowanego zestawu oraz z błędów występujących w pomiarach kąta zwilżania, przeprowadza się na podstawie zależności (6):

$$\frac{\|\Delta \mathbf{X}\|}{\|\mathbf{X}\|} \leq \text{cond}(\mathbf{A}) \left(\frac{\|\Delta \mathbf{A}\|}{\|\mathbf{A}\|} + \frac{\|\Delta \mathbf{B}\|}{\|\mathbf{B}\|} \right) \quad (6)$$

gdzie: $\Delta \mathbf{X}$, $\Delta \mathbf{A}$ i $\Delta \mathbf{B}$ — macierze błędów, tzn. macierze, w których wartości poszczególnych współczynników są równe wartościom błędów, jakimi są obciążone odpowiadające im współczynniki w macierzach \mathbf{X} , \mathbf{A} i \mathbf{B} .

Rozwinięciem przedstawionych wyżej metod jest rozwiązywanie układu (1) w postaci nieliniowej, w którym niewiadomymi są składowe SEP zarówno cieczy pomiarowych, jak i badanych materiałów [17, 50]. Dobierając ich odpowiednią liczbę otrzymuje się nadokreślony układ równań rozwiązywalny metodami iteracyjnymi. W ten sposób uzyskuje się jedynie rozwiązanie przybliżone, ale gdy odpowiednio prowadzi się obliczenia to błąd wyniku jest bardzo mały.

Rozwiązaniem układu równań (1) są niekiedy ujemne wartości γ_s^+ lub γ_s^- . Budzi to liczne wątpliwości interpretacyjne — nawet u autorów metody vOCC, którzy zakładali początkowo, że problem ten zostanie rozwiązany w przyszłości [13]. Obecnie, jeżeli wartości γ_s^+ lub γ_s^- są mniejsze niż odchylenie standardowe serii obliczeń tych wartości, wykonywanych na podstawie pomiarów kąta zwilżania, przyjmuje się że γ_s^+ bądź γ_s^- jest równe zeru [33]. Metodyczne stosowanie wyników analizy uwarunkowania układu równań (1) i właściwa staranność wykonywania pomiarów kąta zwilżania praktycznie biorąc eliminuje więc problem ujemnych wartości γ_s^+ i γ_s^- .

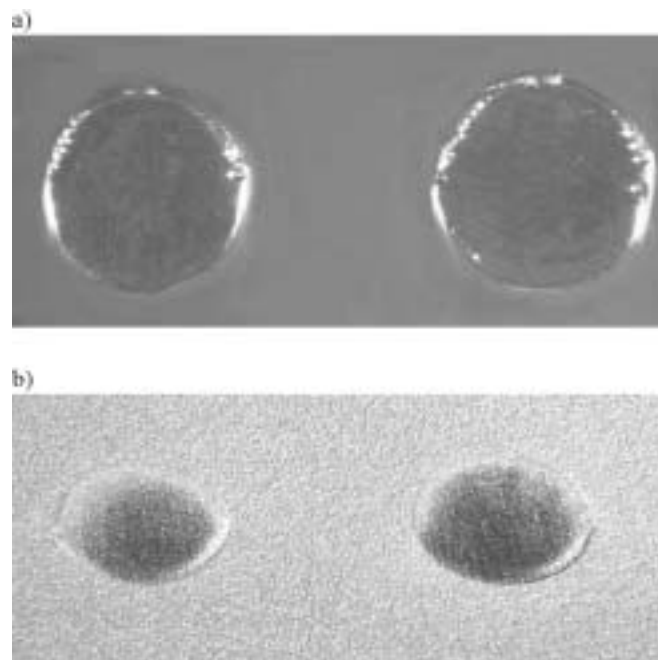
Niewłaściwy dobór cieczy pomiarowych

Niewłaściwy dobór cieczy pomiarowych ze względów fizykochemicznych występuje wówczas, gdy ciecz

wchodzi w reakcje chemiczne z badanym materiałem, a także, gdy powoduje jego pęcznienie i/lub rozpuszczanie. Wymienione niekorzystne oddziaływania mogą zachodzić zarówno z polimerem, jak i z wchodzącymi w skład tworzywa polimerowego substancjami pomocniczymi. Efektem tego są deformacje kulistego kształtu kropli pomiarowej, a tym samym zmiany kąta zwilżania prowadzące do błędów w obliczeniach wartości SEP .

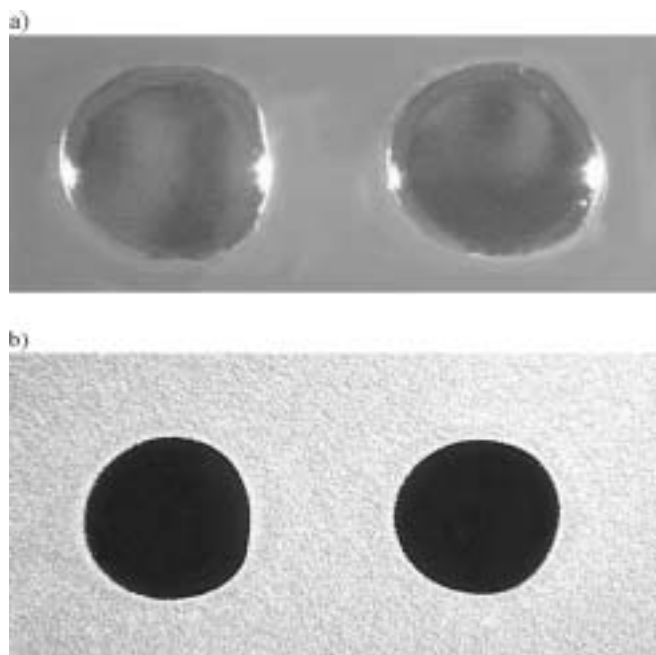
Rysunki 1 i 2 przedstawiają (z góry i z dołu), odpowiednio, krople diodometanu i α -bromonaftalenu osadzone na powierzchni folii polistyrenowej (grubość 100 μm) podczas pomiaru kąta zwilżania. Widoki z dołu (1b, 2b) obrazują penetrację cieczy przez folię. Z widoku z góry wynika, że większa deformacja kształtu kropli następuje w przypadku α -bromonaftalenu (por. krople z lewej strony rys. 2). Widoczne są również wyraźnie zaznaczone pierścienie wokół obu kropli. W obszarach tych, przylegających do czoła kropli, następuje zmiana stanu skupienia polistyrenu (pęcznienie i rozpuszczanie go przez α -bromonaftalen). Zjawiska te można również zaobserwować w przypadku diodometanu (rys. 1a), ale zaznaczają się one tam znacznie słabiej. Jasne obszary, widoczne na czołach kropli (por. rys. 1a i 2a) są spowodowane przez refleksy promieni świetlnych oświetlających te krople.

Następują również zmiany koloru folii polistyrenowej, spowodowane rozpuszczaniem jej i wnikaniem w nią kropli cieczy pomiarowych. Widać wyraźne różnice w intensywności oddziaływania cieczy na polistyren.



Rys. 1. Widok rzutu prostopadłego kropli diodometanu na płaszczyznę folii polistyrenowej: a) — widok z góry, b) — widok z dołu

Fig. 1. View of orthogonal projection of diiodomethane drop on the plane of polystyrene film: a) top view, b) bottom view



Rys. 2. Widok rzutu prostopadłego kropli α -bromonaftalenu na płaszczyznę folii polistyrenowej: a) — widok z góry, b) — widok z dołu

Fig. 2. View of orthogonal projection of α -bromonaphthalene drop on the plane of polystyrene film: a) top view, b) bottom view

Znacznie szybsze i większe zmiany tego tworzywa zachodzą pod wpływem działania α -bromonaftalenu.

Przykłady te dowodzą jak ważny jest właściwy dobór takich cieczy pomiarowych, jakie nie naruszają struktury badanego materiału.

Wybór skali

Jednym z pierwszych wyzwań stojących przed twórcami metody vOCG było opracowanie sposobu wyznaczenia wartości γ_{Li}^{LW} , γ_{Li}^+ i γ_{Li}^- cieczy pomiarowych. Podstawową trudność stanowił fakt, że liczba dostępnych równań służących do obliczenia tych wartości jest mniejsza o jeden od liczby niewiadomych. Przyjęto zatem arbitralnie, że w przypadku wody wartości składowych zasadowej i kwasowej spełniają zależność (7)

$$\gamma_W^+ / \gamma_W^- = 1 \quad (7)$$

skąd otrzymano wartość (8)

$$\gamma_W^+ = \gamma_W^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2 \quad (8)$$

obliczoną z zależności (2), po wprowadzeniu (na podstawie wcześniej wykonanych badań) następujących wartości dotyczących wody:

$$\gamma_W = 72,8 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma_W^{LW} = 21,8 \text{ mJ/m}^2 \quad (9)$$

Postępowanie takie było równoznaczne z wprowadzeniem umownej skali, wyznaczającej wzajemne relacje między składowymi SEP (kwasową i zasadową) po-

szczególnych cieczy pomiarowych, a tym samym i ciał stałych badanych z zastosowaniem tych cieczy. Nie wykluczono przy tym możliwości wyboru innej skali [13].

Postać zależności (7) jest matematycznie nieograniczona, można więc wprowadzić w odniesieniu do wody skalę dowolną, tzn. przyjmując $\gamma_W^+ / \gamma_W^- = k$; rozwiązanie równania (2) z uwzględnieniem wartości (9) prowadzi wówczas do bardziej ogólnych zależności:

$$\gamma_W^+ = 25,5(k)^{0,5} \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma_W^- = 25,5(k)^{-0,5} \text{ mJ/m}^2 \quad (10)$$

Wraz ze wzrostem wartości k rośnie γ_W^+ i maleje γ_W^- , jednocześnie nie zmieniają się wartości γ_s^{AB} , γ_s^{LW} i γ_s . Wniosek ten, jak również poprawność relacji (10) potwierdziły nasze wcześniejsze badania [51]. Zatem sposób wyboru wartości występujących w skali (8) nie wywiera istotnego wpływu na ostateczną wartość SEP.

Dalsze badania właściwości materiałów polimerowych obejmowały nie tylko weryfikację przydatności metody vOCG w obliczaniu wartości SEP, ale także próby zastosowania tej metody do oceny kwasowości i zasadowości WW tych materiałów. Okazało się jednak, że przyjęcie za podstawę oceny wartości γ_W^+ i γ_W^- ze skali (8) prowadzi do wniosku, że w warstwie wierzchniej w zdecydowanej większości badanych materiałów dominują właściwości zasadowe [15, 47, 48]. Stwierdzenie to, niezgodne z wynikami wcześniejszych badań wykonywanych innymi metodami [52, 53], stało się przyczyną wspomnianej już dyskusji na temat poprawności metody vOCG.

Przyjęcie właściwej interpretacji równania (7) [11, 16] pozwala na wyjaśnienie zaistniałych rozbieżności. Skala na podstawie (7) ma charakter względny więc nie można jej stosować w porównaniach bezwzględnych, tzn. nie można porównywać wartości γ^+ i γ^- danego ciała i wnioskować o dominowaniu w nim właściwości kwasowych lub zasadowych; porównywać można jedynie takie same wielkości, np. γ^+ lub γ^- dwóch różnych ciał. Jeden z autorów metody vOCG (van Oss) próbował nawet, nie zauważając tej subtelności, tłumaczyć pozorną przewagę właściwości zasadowych jako pewną ogólną prawidłowość występującą w przyrodzie [54].

Wątpliwości związane z wyborem skali stały się inspiracją do prób jej modyfikowania, a także do poszukiwań skali bezwzględnej, umożliwiającej bezpośrednie porównywanie między sobą wartości γ^+ i γ^- . Określenie takiej skali miałyby istotne znaczenie, umożliwiając dokładniejsze charakteryzowanie zmodyfikowanej WW materiałów polimerowych [11, 14, 15, 55, 56]. Jedną z pierwszych prób w tym zakresie podjął Lee [15] przyjmując, że w przypadku wody:

$$\gamma_W^+ / \gamma_W^- = 1,8 \quad (11)$$

Podstawą takiego założenia były wyniki analizy parametrów solwatochromicznych różnych cieczy. Obliczone dzięki temu wartości γ_W^+ i γ_W^- wynosiły odpowiednio 34,2 i 19 mJ/m², a to właśnie doprowadziło bezpośrednio do zależności (11). Pomimo, że z zależności tej

wynika większa zgodność dominacji cech zasadowych w WW materiałów polimerowych z wynikami doświadczeń, to jednak dotychczas propozycji Lee nie uwzględnia się powszechnie w obliczeniach SEP metodą vOCCG.

Nową interesującą koncepcję skali bezwzględnej, określającej wzajemne relacje między składowymi γ^+ i γ^- , przedstawili Della Volpe i Siboni, oznaczając ją symbolem DVS [11, 16]. Na podstawie analizy danych literaturowych, w tym dotyczących parametrów solwatochromicznych oraz oddziaływań na granicy faz między dwoma cieczami, zakwestionowali oni powszechnie przyjmowaną w odniesieniu do wody wartość $\gamma_W^{LW} = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, wyznaczoną przez Fowkesa [57]. W przedstawionej propozycji nowej skali przyjęto [11], że:

$$\begin{aligned} \gamma_W^{LW} &= 26,25 \text{ mJ/m}^2, & \gamma_W^+ &= 48,5 \text{ mJ/m}^2, \\ \gamma_W^- &= 11,16 \text{ mJ/m}^2, & \gamma_W^+ / \gamma_W^- &= 4,35 \end{aligned} \quad (12)$$

Konsekwencją przyjęcia skali (12) jest zmiana wartości składowych SEP pozostałych cieczy pomiarowych. Składowe powszechnie używanych cieczy pomiarowych przedstawiono w tabeli 1. Wartości SEP (γ_L) poszczególnych cieczy pomiarowych nie ulegają zmianie w stosunku do wartości wynikających z zastosowania skali (7), niewielkim zmianom ulegają niektóre wartości składowej Lifshitz—van der Waalsa (γ_L^{LW}), a dużym — składowe kwasowa i zasadowa (γ_L^+ i γ_L^-).

T a b e l a 1. Wartości SEP (γ_L) i ich składowych (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-) przyjmowane wg skali (12) do obliczeń SEP materiałów polimerowych metodą vOCCG

T a b l e 1. Values of SEP (γ_L) and their components (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-) of selected measured liquids taken according to scale (12) to calculations of SEP of polymeric materials by v OCG method

Nazwa cieczy	γ_L mJ/m ²	γ_L^{LW} mJ/m ²	γ_L^+ mJ/m ²	γ_L^- mJ/m ²
Woda	72,8	26,25	48,5	11,16
Gliceryna	64,0	35,05	27,8	7,33
Formamid	58,0	35,5	11,3	11,3
Dijodometan	50,8	50,8	0,0	0,0
Glikol etylenowy	48,0	33,9	0,97	51,6
α -Bromonaftalen	44,4	44,4	0,0	0,0

Tabela 2 przedstawia procentowe zmiany wartości poszczególnych składowych SEP obliczonych na podstawie skali (12) (DVS) w stosunku do analogicznych wartości obliczonych z zastosowaniem skali (7). Z tabeli tej wynika, że w razie zmiany skali wszystkie składowe cieczy dyspersyjnych, zwanych też apolarnymi (tzn. dijdometanu i α -bromonaftalenu) pozostają niezmiennione. Natomiast składowe cieczy bipolarnych (pozostałe ciecze w tabeli 2) ulegają zmianom w bardzo szerokim zakresie. Zwłaszcza duże zmiany występują w przypadku składowych kwasowej i zasadowej gliceryny oraz formamidu.

Wyniki obliczeń SEP i jej składowych wykonane metodą vOCCG z zastosowaniem skali DVS w dużym stopniu eliminują rozbieżności w ocenie kwasowości i zasadowości WW badanych materiałów. Obliczenia te są

T a b e l a 2. Względne (w %) zmiany wartości SEP ($\Delta\gamma_L$) i ich składowych ($\Delta\gamma_L^{LW}$, $\Delta\gamma_L^+$, $\Delta\gamma_L^-$) niektórych cieczy pomiarowych — przejście ze skali (7) na skalę (12) (DVS)

T a b l e 2. Relative changes (in %) in the values of SEP ($\Delta\gamma_L$) and their components ($\Delta\gamma_L^{LW}$, $\Delta\gamma_L^+$, $\Delta\gamma_L^-$) of selected measured liquids — change from the scale (7) to (12) (DVS)

Nazwa cieczy	Względne zmiany wartości składowych SEP, %			
	$\Delta\gamma_L$	$\Delta\gamma_L^{LW}$	$\Delta\gamma_L^+$	$\Delta\gamma_L^-$
Woda	0,00	20,41	90,20	-56,24
Gliceryna	0,00	3,09	647,31	-87,23
Formamid	0,00	-8,97	395,61	-71,46
Dijodometan	0,00	0,00	0,00	0,00
Glikol etylenowy	0,00	16,90	-49,48	9,79
α -Bromonaftalen	0,00	0,00	0,00	0,00

w większym stopniu zgodne z wynikami osiągniętymi za pomocą innych metod i nie sugerują nadmiernej zasadowości WW wszystkich badanych materiałów [podstawowa sprzeczność występująca w przypadku stosowania skali (7)]. Jednak, pomimo tej zalety, skala DVS wciąż jeszcze nie jest powszechnie przyjęta.

PODSUMOWANIE

Do chwili obecnej brak bezpośredniej i jednoznacznej metody określania wartości SEP materiałów polimerowych w stanie stałym, co jest szczególnie niekorzystne w przypadku materiałów z WW, modyfikowaną za pomocą jednego ze znanych, typowych sposobów.

Stosowanie do obliczeń wartości SEP metod pośrednich, np. pomiarów kąta zwilżania, jest przyczyną rozbieżności w ocenie wyników oraz źródłem dodatkowych błędów, które zależą od dokładności pomiarów tego kąta, a także od sposobu wyboru zestawu cieczy pomiarowych.

Metoda vOCCG — jedno z najnowszych osiągnięć badawczych w tej dziedzinie — jest również metodą pośrednią, budzącą liczne kontrowersje. Wątpliwości wynikają z niepełnego zrozumienia wszystkich jej uwarunkowań. Do takich przypadków należy zaliczyć spory o fizyczną interpretację rozwiązań, w których $(\gamma^+)^{0,5}$ i $(\gamma^-)^{0,5}$ przyjmują wartości ujemne. Chociaż na obecnym poziomie wiedzy nie można kategorycznie wykluczyć istnienia takich przypadków, to jednak z dotychczasowych badań wynika, że główną ich przyczyną są złe uwarunkowania układów równań służących do obliczania SEP i jej składowych. Uwarunkowania takie wynikają przede wszystkim z niewłaściwego doboru zestawów cieczy pomiarowych (ze względu na ograniczenia matematyczne, związane ze sposobem rozwiązywania układu równań liniowych), co może być przyczyną poważnych błędów obliczeniowych, dodatkowo obciążonych błędami doświadczalnymi popełnianymi podczas pomiarów kąta zwilżania.

Dobór poszczególnych cieczy pomiarowych może też być niewłaściwy ze względów fizykochemicznych, bowiem ich oddziaływanie z badanym materiałem staje

się niekiedy przyczyną powstawania wiązań chemicznych między atomami cieczy i badanego materiału oraz pęcznienia i/lub rozpuszczania tego materiału. Powoduje to zmiany kąta zwilżania a także stanowi źródło deformacji kulistego kształtu kropli pomiarowych.

Innym, nie do końca jeszcze rozwiązany problem jest określenie właściwej skali, dobrze charakteryzującej oddziaływanie kwasowo-zasadowe występujące w WW badanych materiałów. Skala przyjęta przez autorów metody vOCG, w której wartości składowych kwasowej i zasadowej SEP wody są sobie równe, powoduje, że obliczane wartości składowej γ^+ badanych materiałów są znacznie większe od wartości składowej γ^- . Ta pozorną przewagę wartości składowej γ^+ była powodem przyjęcia, przez jednego z twórców tej metody mało przekonującej i nie popartej wynikami innych badań tezy, że dominacja cech zasadowych w WW ciał stałych jest ogólnym prawem przyrody. Przyjęcie skali DVS eliminuje w dużym stopniu tę wątpliwą hipotezę.

Pomimo sporów naukowych dotyczących różnej interpretacji wyników uzyskiwanych za pomocą metody vOCG można stwierdzić, że jest ona bezsprzecznie nowoczesnym narzędziem badawczym, umożliwiającym lepsze poznanie charakteru WW materiałów polimerowych. Właściwe stosowanie tej metody oraz poprawne wyjaśnienie rezultatów badań i obliczeń wymaga jednak pełnego zrozumienia wszystkich jej uwarunkowań.

LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa: „Practical Surface Analysis” (red. Briggs D., Seah M. P.), Wiley, Chichester 1996. [2] Gegenbach T. R., Chaterlier R. C., Griesser H. J.: *Surf. Interface Anal.* 1996, **24**, 271. [3] Gegenbach T. R., Chaterlier R. C., Griesser H. J.: *Surf. Interface Anal.* 1996, **24**, 611. [4] Żenkiewicz M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2001, **15**, 63. [5] Watts J. F., Wolstenholme J.: „Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy”, Wiley, Chichester 2003. [6] Magonov S. N., Whangho M. H.: „Surface Analysis with STM and AFM”, VCH, Weinheim 1996. [7] Żenkiewicz M.: *Polimery* 1999, **44**, 571. [8] Kwacz M., Chizhik S., Rymuza Z., Kusznerewicz Z.: *Polimery* 2004, **49**, 551. [9] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2000. [10] Praca zbiorowa: „Modern Aspects of Wettability” (red. Schrader M. E., Loeb G.), Plenum Press, Nowy Jork 1992.
- [11] 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 pracy zbiorowej „Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology” (red. Mittal K. L.), VSP BV, Utrecht, 2000, tom 2., str. 55–90. [12] Praca zbiorowa: „Encyclopedia of Surface and Colloid Science” (red. Hubbard A. T.), Decker, Nowy Jork 2002. [13] Good R. J.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992, **6**, 1269. [14] Good R. J., Hawa A. K.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 5. [15] Lee L. H.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 187. [16] Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., Siboni S., Morra M.: *J. Colloid Interface Sci.* 2004, **271**, 434. [17] Siboni S., Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M.: *J. Colloid Interface Sci.* 2004, **271**, 454. [18] Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327. [19] Zisman W. A.: *Ind. Eng. Chem.* 1963, **55**, 19. [20] Zisman W. A.: *Advances in Chemistry Symposium Series*, t. 43., American Chemical Society, Waszyngton 1964, str. 1.
- [21] Owens D. K., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741. [22] Owens D. K., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1791. [23] Wu S.: *J. Adhesion* 1973, **4**, 39. [24] Wu S.: „Polymer Interfaces and Adhesion”, Dekker, Nowy Jork 1982. [25] van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K.: *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **111**, 378. [26] van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927. [27] Neumann A. W., Good R. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 1972, **38**, 342. [28] Neumann A. W., Good R. J., Hope C. J., Sejpol M.: *J. Colloid Interface Sci.* 1974, **49**, 291. [29] Li D., Neumann A. W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, **39**, 299. [30] Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Caprio R.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 1367.
- [31] Chibowski E.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, **103**, 149. [32] Dalet P., Papon E., Villenave J.-J.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1999, **13**, 857. [33] Della Volpe C., Maniglio D., Siboni S., Morra M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2003, **17**, 1477. [34] McCafferty E.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 239. [35] Żenkiewicz M.: *Polimery* 1989, **34**, 15. [36] Żenkiewicz M.: *Archiwum Nauki o Materiałach* 1989, **1—2**, 43. [37] Żenkiewicz M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2001, **15**, 1769. [38] Żenkiewicz M.: *J. Adhesion* 2001, **77**, 25. [39] Żenkiewicz M., Gołębiewski J.: *Plasty a Kaučuk* 2002, **39**, 363. [40] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2004, **49**, 94.
- [41] Żenkiewicz M.: *Int. J. Adhesion and Adhesives* 2005, **25**, 61. [42] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365. [43] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429. [44] Fowkes F. M.: *J. Phys. Chem.* 1962, **66**, 382. [45] Lewis G. N.: *J. Franklin Inst.* 1938, **226**, 293. [46] Pimentel G. C., McClellan A. L.: „The Hydrogen Bond”, Freeman, San Fransisco 1960. [47] Della Volpe C., Siboni S.: *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **195**, 121. [48] Morra M.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **182**, 312. [49] Banaszak G., Gajda W.: „Elementy algebry liniowej, część II”, WNT, Warszawa 2002. [50] Dalal E. N.: *Langmuir* 1987, **3**, 1009.
- [51] Żenkiewicz M., Gołębiewski J., Lutomirski S.: *Polimery* 1999, **44**, 212. [52] Grundke K., Jacobasch H. J., Simon F., Schneider S.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1995, **9**, 327. [53] Jacobasch H. J., Grundke K., Schneider S., Simon F.: *J. Adhesion* 1995, **48**, 57. [54] van Oss C. J., Giese R. F., Wu W.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 71. [55] Qin X., Chang W. V.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1995, **9**, 823. [56] Qin X., Chang W. V.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1996, **10**, 963. [57] Fowkes F. M.: *Ind. Eng. Chem.* 1964, **56**, 40.

Otrzymano 22 IV 2005 r.