

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

М.Лангер, Д.Отто, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt
m.langer@dataphysics.de

УДК 543.4, 54.084; ВАК 05.11.07

Плазменная обработка полимерных материалов широко используется для улучшения адгезии обрабатываемых деталей. Компания DataPhysics Instruments предлагает надежный и простой в реализации оптический метод для определения эффективности обработки полимеров путем анализа поверхностных характеристик материала. Для четырех различных полимеров до и после обработки поверхности были определены значения удельной свободной поверхностной энергии оптическим методом краевого угла и с помощью тест-чернил. Расхождения в полученных результатах и высокая субъективность метода показали, что тест-чернила не всегда могут дать верную оценку поверхностной активности полимера. Описана методика измерения краевого угла и ее преимущества.

Автомобильная индустрия, машиностроение, оптическая промышленность, производство медицинской техники – эти и другие высокотехнологичные отрасли требуют применения специальных материалов на полимерной основе. Детали и блоки из них могут подвергаться склеиванию, в ряде случаев это единственный возможный способ соединения отдельных деталей или компонентов готового продукта. Качество окраски или покрытия также как и склеивания сильно зависит от свойств поверхности, для которой особенно важна хорошая смачиваемость. Поскольку полимерные материалы по своей природе обладают низкой смачиваемостью, для улучшения их свойств необходима активация поверхности. К наиболее эффективным методам относят обработку поверхности плазмой низкого давления, коронарным разрядом, фторирование или активацию пламенем [1]. В результате улучшается адгезия жидкого компонента к поверхности благодаря увеличению поверхностной энергии твердого материала.

Для контроля результатов обработки поверхности разработаны стандарты, основанные на двух различных подходах. Методика определения краевых углов тест-жидкостей на исследуемой поверхности с последующим расчетом значения удельной свободной поверхностной энергии и ее

полярной и дисперсионной составляющих лежит в основе стандартных методов DIN 55660-2:2011-12 для лакокрасочных материалов и покрытий и DIN EN 828:2013-04 для kleev. Стандарт ISO 8296 описывает метод тест-чернил, который используется достаточно широко и заключается в подборе полностью смачивающих исследуемую поверхность тест-чернил с известным поверхностным натяжением. Значение поверхностного натяжения чернил приравнивается к величине удельной свободной поверхностной энергии исследуемого образца.

Проведенные ранее исследования по изучению поверхностных характеристик показали, например, что микроволновая плазменная обработка полибутилентерефталата повышает полярную составляющую поверхностной энергии материала, которая находится в прямой корреляции с адгезионной прочностью [2]. Тест-чернила не дают информации о полярных и дисперсионных молекулярных взаимодействиях на границе полимера и жидкости, что может привести к неверным результатам и ошибочным выводам.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали следующие полимеры: полиметилметакрилат, плексиглас (PMMA), полиамид (PA-6),

полиорганосилоксан, силопрен (силикон), полиэтилен низкой плотности (LD-PE).

Перед проведением анализа полимеры разделили на четыре группы по типу обработки поверхности: контрольная группа, фторирование, обработка пропан-бутановым пламенем, Pyrosil-обработка.

Обработка поверхности

Контрольную группу полимеров подвергали очистке изопропанолом и высушивали на воздухе.

Фторированные образцы были предоставлены компанией INNOVENT Jena, измерения проводили непосредственно после обработки без предварительной очистки. В процессе фторирования образцы полимеров выдерживают в насыщенной фтором атмосфере. Благодаря своей высокой реакционной способности фтор частично замещает атомы водорода на поверхности материала, способствуя увеличению поверхностной энергии и ее полярной составляющей. Фторирование поверхности полимера необратимо и обработанная поверхность сохраняет свои новые свойства в течение длительного времени.

Обработка пламенем (пропан-бутан и Pyrosil) особенно эффективна для промышленного применения благодаря низкой трудоемкости. В результате поверхность окисляется и приобретает полярные свойства [3].

Методика Pyrosil основана на отложении аморфного оксида кремния на поверхности полимера. В пламя горелки дозируется прекурсор Pyrosil, который при сгорании образует тонкий (5–100 нм) и прочный слой на поверхности образца. Поскольку воздействие пламени кратковременно, то перегрева и деформации поверхности не происходит. Предварительно пробы очищали изопропанолом и сушили на воздухе.

Пламенную обработку проводили с помощью ручного прибора CVE 2 НВ компании Sura Instruments. Для пиролиза использовали картриджи с газовой смесью пропан-бутан и добавки прекурсора Pyrosil. Сопло находилось на расстоянии 15–20 мм от поверхности образца, каждую поверхность обрабатывали только один раз. Дальнейшие измерения проводили после полного остывания образца.

Выбор тест-чернил

В исследованиях использовали продукт компании Arcotest. Предпочтение было отдано нетоксичной розовой серии чернил, область значений поверхностных натяжений которых лежала в пределах от 28 до 60 мН/м. Чернила наносили кисточкой на поверхность сразу после обработки, начиная с образцов с высокими значениями поверхностного натяжения. Если края мазка



Рис.1. Оптический прибор OCA 200 для измерения краевого угла смачивания

оставались стабильными как минимум в течение 2 с, то значение удельной свободной поверхностной энергии принималось приблизительно равным поверхностному натяжению чернил. Если края мазка сжимались, то поверхность не смачивается, и следует использовать чернила с меньшим поверхностным натяжением.

Оптический метод измерения краевого угла смачивания

Для анализа смачиваемости твердых поверхностей в большинстве случаев используют оптические приборы для измерения краевого угла. Оптический метод основан на анализе формы капли жидкости, лежащей на поверхности твердого образца. Измерения краевого угла смачивания проводили на полностью автоматизированном приборе OCA 200 (рис.1).

Оборудование оснащено системой дозирования, с помощью которой капля жидкости помещается на исследуемую поверхность. Камера регистрирует процесс растекания капли по поверхности и передает изображение на компьютер с установленной на нем расчетной программой. Линия поверхности и контур капли регистрируются, после чего происходит расчет краевого угла смачивания. В точке соприкосновения капли с поверхностью образца (точка трех фаз) программа проводит касательную. Угол между плоскостью образца и касательной к поверхности капли называют краевым углом смачивания (КУС). Чем меньше значение краевого угла, тем выше смачиваемость твердой поверхности (рис.2).

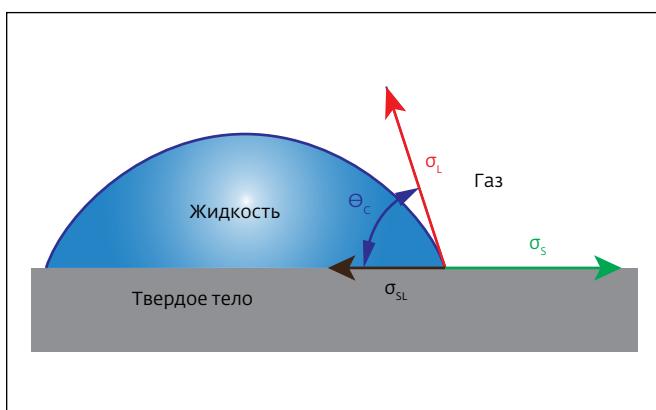


Рис.2. Краевой угол смачивания и силы поверхностного натяжения на границах фаз. σ_s – удельная свободная поверхностная энергия твердого тела, σ_L – поверхностное натяжение жидкости, σ_{SL} – межфазное натяжение на границе твердая поверхность – жидкость

По достижении равновесия в точке трех фаз можно рассчитать значение удельной свободной энергии поверхности (СЭП) твердого образца по уравнению Юнга – Лапласа:

$$\sigma_L \cos \Theta_c = \sigma_s - \sigma_{SL},$$

где σ_L – поверхностное натяжение жидкости, σ_s – удельная свободная поверхностная энергия твердого тела, σ_{SL} – межфазное натяжение на границе твердая поверхность – жидкость, Θ_c – краевой угол смачивания.

Более полную информацию о явлении смачиваемости дает знание полярных и дисперсионных составляющих значений СЭП. Именно полярная составляющая определяет активность поверхности в процессе

склеивания или нанесения покрытия, поэтому предварительная обработка поверхности направлена на увеличение именно этого параметра. В большинстве случаев СЭП и ее составляющие рассчитывают по теории Оуэнса – Вендта [4]. Для этого необходимо знать КУС капель жидкостей с известным поверхностным натяжением и полярностью на исследуемом образце. Теория предполагает гладкую поверхность без неровностей, гомогенную по своим физическим и химическим параметрам и не вступающую с тест-жидкостями в химические реакции. Представляя уравнение в виде линейной регрессии, можно рассчитать коэффициент регрессии RQ. Величина RQ меньше 0,9 свидетельствует о том, что либо поверхность не соответствует допущениям теории, либо тест-жидкость не подходит для исследуемой поверхности.

$$\frac{\sigma_L (1 + \cos \Theta)_c}{2 \sqrt{\sigma_L^d}} = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L^p}{\sigma_L^d}}}_{y} + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_{m} + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p}}_{x} + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_{c},$$

где σ_L – поверхностное натяжение жидкости, σ_L^d – дисперсионная часть поверхностного натяжения жидкости, σ_L^p – полярная часть поверхностного натяжения жидкости, σ_s^d – дисперсионная часть СЭП твердого тела, σ_s^p – полярная часть СЭП твердого тела, Θ_c – краевой угол смачивания.

В качестве тест-жидкостей использовали диодметан, этиленгликоль и тиодигликоль. При низких значениях RQ дополнительно применяли воду. Эти жидкости имеют высокое значение поверхностного натяжения, различную полярность, нелетучи и практически нетоксичны.

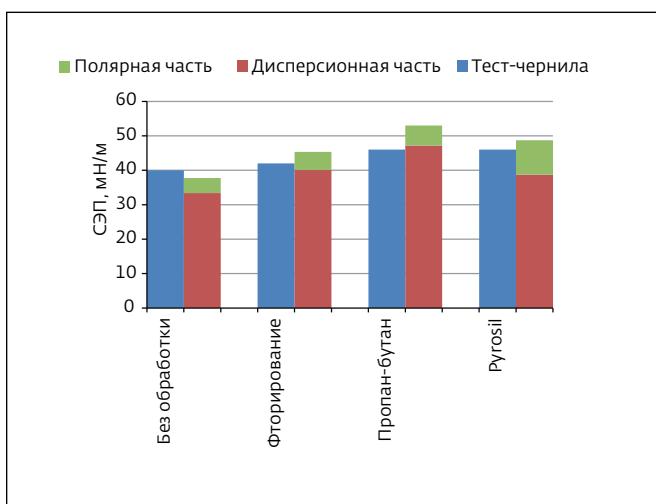


Рис.3. Диаграмма зависимости СЭП от типа обработки поверхности для РММА

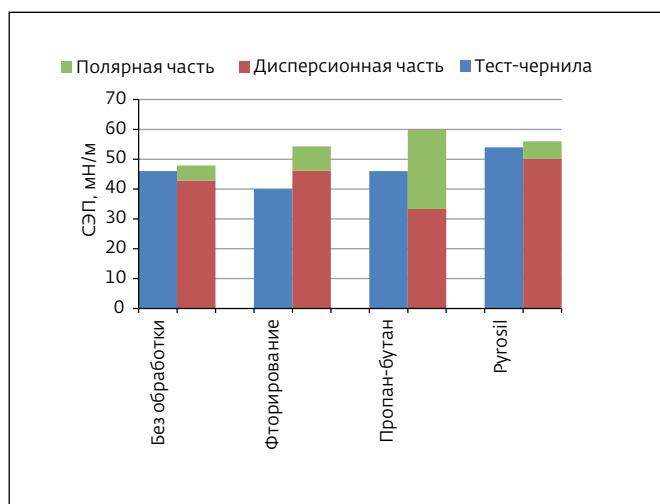


Рис.4. Диаграмма зависимости СЭП от типа обработки поверхности для РА 6

Таблица 1. Параметры СЭП образцов до и после обработки, измеренные методами тест-чернил и КУС

Полимер	Обработка	СЭП, чернила, мН/м	СЭП, КУС, мН/м	Полярная часть, СЭП, мН/м	Дисперсионная часть СЭП, мН/м	RQ
PMMA	Без обработки	40	37,76	4,35	33,41	0,99
	Фторирование	42	45,35	5,27	40,07	0,94
	Пропан-бутан	46	53,02	5,82	47,19	0,99
	Pyrosil	46	48,71	9,98	38,74	0,99
PA 6	Без обработки	46	47,89	5,08	42,81	0,98
	Фторирование	40	54,33	8,14	46,18	0,91
	Пропан-бутан	46	59,87	26,52	33,34	0,8
	Pyrosil	54	56	5,9	50,11	0,99
Силикон	Без обработки	< 30	8,93	1,46	7,47	0,9
	Фторирование	< 30	21,43	1,27	20,16	0,98
	Пропан-бутан	46	43,07	14,21	28,86	0,75
	Pyrosil	46	56	5,9	50,11	0,99
LD-PE	Без обработки	< 30	24,62	0,96	23,66	0,97
	Фторирование	46	53,64	8,03	45,62	0,86
	Пропан-бутан	48	47,5	9,38	38,12	0,97
	Pyrosil	46	54,15	6,94	47,21	1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.1 представлены значения СЭП, полученные с помощью методов тест-чернил и краевого угла смачивания (КУС).

Сравнение значений СЭП, полученных двумя методами после разной обработки одной и той же поверхности, показаны на диаграммах (рис.3–6). Поскольку в стан-

дартный набор не входят тест-чернила с поверхностным натяжением ниже 30 мН/м, то для необработанных поверхностей силикона и полиэтилена значения СЭП не измеряли.

Анализ диаграмм показывает, что наилучшая сходимость результатов двух методов наблюдается для необработанных (неполярных) поверхностей с невысоким значением

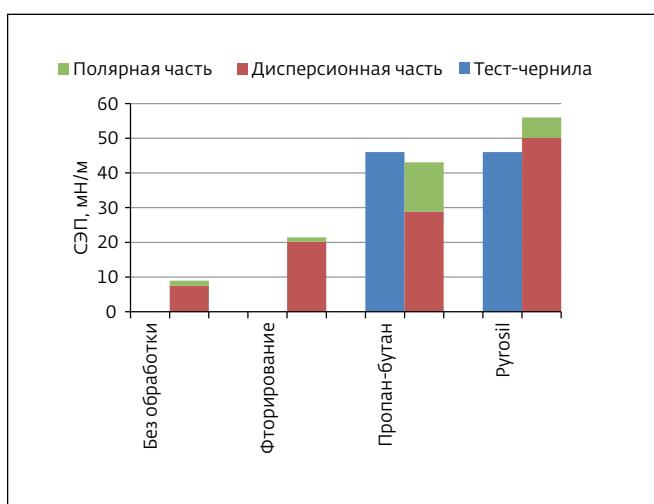


Рис.5. Диаграмма зависимости СЭП от типа обработки поверхности для силикона

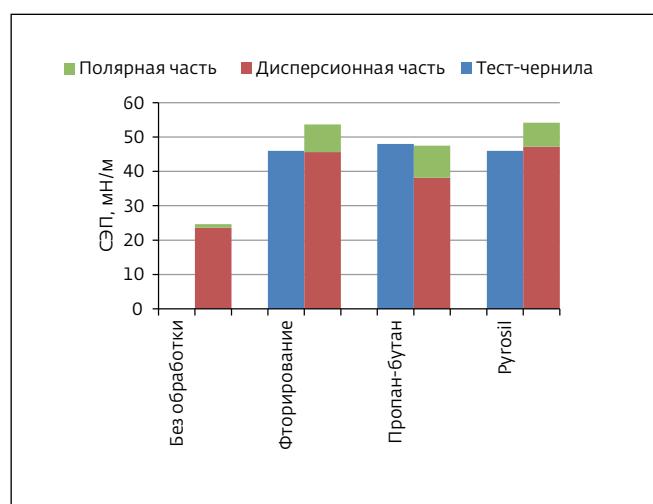


Рис.6. Диаграмма зависимости СЭП от типа обработки поверхности для LD-PE

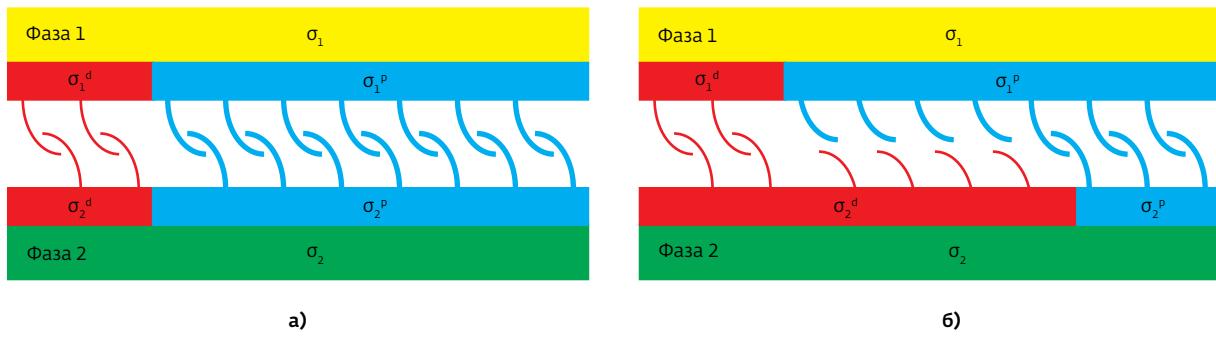


Рис.7. Межмолекулярные взаимодействия между двумя фазами: полярная и дисперсионная составляющие СЭП (а) равны и (б) отличаются по величине

СЭП. Отметим, что СЭП, измеренные методом тест-чернил на поверхностях после обработки, как правило, занижены.

В основе метода тест-чернил лежит утверждение, что значение СЭП равно поверхностному натяжению чернил, полностью смачивающих исследуемую поверхность. В этом случае краевой угол равен нулю, а его косинус – единице. Анализируя с точки зрения метода чернил уравнение Юнга получаем, что параметр, отражающий межмолекулярные взаимодействия на границе между каплей и твердой поверхностью, должен быть равен нулю. Однако, в случае неполного смачивания краевой угол отличен от нуля, поэтому удельная поверхностная энергия будет меньше поверхностного натяжения чернил из-за межмолекулярных взаимодействий на границе твердого тела и капли, что не учитывается в методе тест-чернил.

Связь между атомами и молекулами, обуславливающая величину СЭП и поверхностного натяжения, определяется взаимодействиями различной природы, как полярными, так и дисперсионными. Взаимодействия, вызванные временной флюктуацией зарядов атомов/молекул, называют дисперсионными или силами Ван-дер-Ваальса. Под полярными взаимодействиями понимают кулоновские силы, действующие между постоянными и индуцированными диполями. В целом СЭП и поверхностное натяжение представляют собой сумму этих частей.

Сила межмолекулярного взаимодействия между каплей и твердой поверхностью напрямую зависит от соотношения полярной и дисперсионной части СЭП и поверхностного натяжения: чем сильнее совпадение, тем выше возможность межмолекулярных взаимодействий между двумя фазами и тем лучше смачиваемость и адгезия.

Рассмотрим ситуацию, когда значения СЭП и поверхностного натяжения жидкости равны (рис.7). Но на рис.7а полярные и дисперсионные компоненты СЭП двух фаз одинаковы,

ковые, сила межмолекулярного взаимодействия на границе фаз максимальна, межфазное натяжение стремится к нулю, также как и КУС. А на рис.7б полярные и дисперсионные составляющие СЭП и поверхностного натяжения разные. Сила межмолекулярного взаимодействия ниже, а межфазное натяжение выше, поэтому значение КУС больше нуля.

Таким образом, тест-чернила дают верные результаты только в том случае, когда соотношение полярных и дисперсионных составляющих СЭП образца и поверхностного натяжения чернил совпадают. Так как информация о полярности чернил и точный их состав производителем не указывается, то совпадение бывает далеко не всегда. С точки зрения физики, чем ниже поверхностное натяжение чернил, тем меньше его полярная составляющая, следовательно, наиболее близкие к истине результаты измерения СЭП можно ожидать в случае неполярных поверхностей. Этот факт объясняет наилучшую сходимость результатов измерений двумя методами СЭП не прошедших обработку полимеров, поскольку их поверхности можно считать практически чисто дисперсионными. Активация полимеров пламенем увеличивает значение их СЭП, равно как и полярную ее часть, что методом чернил определить невозможно. Различие между эффектами воздействия на поверхности полимеров разных методов активации в отдельных случаях можно определить только посредством измерения краевого угла, так как метод чернил дает одинаковые результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ показал, что результаты измерения СЭП, полученные с помощью тест-чернил, не всегда совпадают с реальным значением СЭП исследуемой поверхности. Метод измерения краевого угла позволяет точнее и с хорошей воспроизводимостью получить искомую величину, а также рассчитать значение полярной и дисперсионной

составляющей СЭП, что важно при дальнейшем нанесении на исследуемую поверхность покрытия, краски или клея.

Измерив КУС оптическим методом, а также рассчитав полярную и дисперсионную составляющие СЭП, можно определить работу адгезии жидкости к твердому телу.

Тест-чернила в большинстве своем токсичны, подвержены испарению летучих компонентов и загрязнению при повторном использовании, что меняет их поверхностное натяжение и существенно влияет на конечный результат измерения. Немаловажен и человеческий фактор, поскольку многое зависит от субъективной интерпретации оператора. Этих недостатков лишен оптический метод.

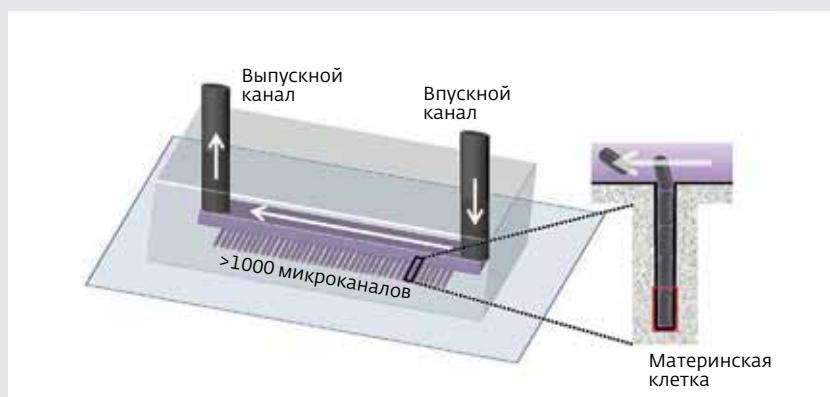
Преимущества метода краевого угла очевидны при анализе образцов с малой площадью: можно дозировать каплю объемом до нескольких пиколитров, которая занима-

ет до 0,01 мм². Оптический метод подходит для измерений в широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pfuch A., Heft A., Ertel M., Schiemann S., Schimanski A. Effizienz der Vorbehandlung // Kunststoffe 2006. 3. P. 147–150.
2. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie // Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2004, P. 74.
3. Habenicht G. Kleben – erfolgreich und fehlerfrei // Springer Verlag 2016. P. 134.
4. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1969. 13(8). P. 1741–1747.

"МАТЕРИНСКАЯ МАШИНА" ПОЗВОЛЯЕТ НАБЛЮДАТЬ МУТАГЕНЕЗ В ОТДЕЛЬНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ



Группа исследователей из Франции создали микрофлюидное устройство, которое позволяет наблюдать за делениями и мутациями, происходящими в отдельных клетках *Escherichia coli*, в течение нескольких циклов репликации. Ученые назвали свое устройство "материнской машиной".

Мутации чрезвычайно важны для биологии. С одной стороны – это движущая сила эволюционных инноваций, формирующая многообразие жизни на нашей планете. С другой стороны, они являются причиной возникновения серьезных заболеваний, в том числе многих видов рака. Поэтому изучение частоты возникновения мутаций и влияния, которое они оказывают на организм, – центральная задача биологии и медицины.

Один из распространенных подходов к определению скоростей мутаций при нормальном бактериальном росте – анализ накопления мутаций. Для этого исследователи высевают бактериальную культуру на чашку с агаром, выбирают одну колонию, которую снова высевают, выбирают еще одну колонию и т. д. в течение примерно двадцати дней. Секвенирование и сравнение геномов исходной и конечной колоний позволяет рассчитать количество мутаций в каждом поколении. Однако, такой подход не позволяет обнаружить очень вредные или летальные мутации, потому что количество таких клеток недостаточно, чтобы сформировать колонию.

Группа микробиологов и биофизиков под руководством Лидии Роберт (Lydia Robert) сумели на-

блюдать за всеми мутациями бактерий, включая летальные, блокировав влияние естественного отбора. Разработанная ими система обладает высокой пропускной способностью, позволяя анализировать 1 000 отдельных бактериальных клеток одновременно.

Устройство состоит из большого канала, через который протекает питательный бульон для роста бактерий. Перпендикулярно к центральному каналу отходит серия тупиковых микроканалов, каждый из которых имеет диаметр около микрона. Такой размер позволяет бактериальной клетке войти в тупиковый канал, но не позволяет выйти из него. Клетки, застрявшие в конце каждого канала, являются материнскими клетками. Их деление можно наблюдать непрерывно, в то время как дочерние клетки выходят из микроканалов и смываются потоком. Для подсчета мутаций используются флуоресцентные метки.

Исследователи обнаружили, что мутации *E. coli* происходят равномерно во времени, примерно один раз каждые 20 дней, при этом около одного процента мутаций оказались летальными. Разработанное исследователями устройство позволяет изучать мутации в различных условиях, например, в бактериях с различным генетическим фоном или в присутствии антибиотиков.

Science, 359: 1283–86, 2018.
DOI: 10.1126/science.aan0797

EXPERIMENTAL TECHNIQUES FOR SURFACE CHARACTERISTICS ANALYSIS OF POLYMERS AFTER PLASMA TREATMENT. COMPARATIVE ANALYSIS

M.Langer, D.Otto, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt

Plasma treatment of polymer surfaces is widely used to improve the adhesion on the surface of work pieces. DataPhysics Instruments offers a simple and reliable method to characterise the surface treatment effect on polymers via contact angle measurement. Application experts from DataPhysics Instruments have defined surface free energy for four different polymers before and after surface treatment. They used ink method and optical method of contact angle measurement. Divergence in obtained results and high subjectivity of the ink method show that ink method does not always give the correct evaluation of surface activity of polymer. The contact angle measurement method and his advantages are described in this study as well.

Automotive industry, mechanical engineering, optics, medical technic production – all that and many other high-tech industries require special materials on polymer basis. Work pieces and blocks made of these materials often need further gluing, coloration or coating that makes crucial the knowledge about surface characteristics of the polymer. Often gluing is the only way to connect different working pieces or product components. Above mentioned processes need good wetting of the surfaces with liquid components that claims for the necessity of polymer surface activation by one way or the other because naturally polymer materials are difficult to wet. The most effective surface treatment methods are considered low pressure plasma treatment, corona treatment, fluorination or flame activation [1]. All these treatment methods improve the liquid component adhesion to the solid thank to increasing of surface free energy of the solid.

To control surface treatment results standards were developed based on two different methods. Optical method based on measurement of contact angle of test liquids on the solid surface and further calculation of free surface energy with its polar and disperse contributions is described in standard measurement procedures DIN 55660-2:2011-12 for inks and varnishes and DIN EN 828:2013-04 for glues. Standard procedure ISO 8296 describes test ink method that is widely used and consists in selection of an ink with known surface tension that will wet the

solid surface completely. The value of surface tension of this ink is treated as value of surface free energy of solid sample.

In case of gluing the experiments has shown that plasma treatment of polybutylene terephthalate increases the polar part of material's surface energy that correlates directly with adhesion durability [2]. Therefore, precisely the polar of surface energy allows the most exact forecast about adhesion capacity of the surface. Test inks do not give any information about polar and disperse molecular interactions between polymer and liquid that can lead to wrong results and erroneous conclusions.

METHODS

The following polymers were used for the study: polymethyl methacrylate, acrylic or acrylic glass (PMMA), polyamide 6 (PA-6), polysiloxane (silicon), low density polyethylene (LD-PE). Polymers were divided in four groups according to the treatment type: control group, fluorination, treatment with propane - butane flame, Pyrosil treatment.

Surface treatment

The control group samples were cleaned with isopropanol and were dried at the air. The fluorinated samples were contributed by the company INNOVENT Jena immediately after fluorination and were measured

without any previous cleaning. During the fluorination process polymer samples are incubated in fluor saturated atmosphere. Thanks to its high reactivity fluor atoms partially substitute hydrogen atoms on the material surface and evoke increase of the value of surface energy and its polar part. Fluorination of polymer is irreversible and treated surface keeps its new characteristics during a long period of time. Flame treatment (propane – butane and Pyrosil) is especially efficient for the industry application due to its low manpower input. During the treatment process the burning head is passing over the treated surface during certain period of time and with a defined distance to the surface. The surface gets oxidized and becomes more polar characteristics [3].

Pyrosil method is based on the deposition of amorphous silicon oxide on the polymer surface. Precursor Pyrosil is dosed into the flame and while burning creates a thin (5–100 nm) and durable layer on the polymer surface. As the flame impact is quite short the sample surface does not heat up much. Before flame treatment the samples were cleaned with isopropanol and dried in the air.

Flame treatment was realized with a portable device GVE 2 HB from Sura Instruments. For pyrolyse one used the cartridges with a gas mixture propane-butane and with precursor Pyrosil. The burning head was conducted in a distance of 15–20 mm from the sample surface; every surface was treated only once. Further measurements were realized after a complete cooling down of a sample.

Test inks

For the investigations we used the product of Arcotest GmbH company. The preference was given to the non-toxic pink series of inks with the surface tension range of 28 to 60 mN/m. Inks are applied with a brush over the sample surface immediately after treatment. One begins with the ink of higher surface tension. If the edges of the stroke stay stable during at least 2 seconds than the value of ink surface tension is considered as equal to the surface free energy of a solid. If the edges of the stroke contract than this ink does not wet the surface and one should pass to the next ink with lower surface tension.

Optic contact angle measurement method

Optic method for contact angle measurement is based on the contour analysis of the drop places on the solid surface. The experiments were realized on contact angle measurement device OCA 200 (Fig.1)

Program sets the tangent line in the point where the drop touches the solid surface (three-phase-point). The



Fig.1. Optical contact angle measurement device OCA 200

angle between sample surface and the tangent line to the drop surface is called contact angle (CA). The smaller CA is the better is the surface wettability.

As the force equilibration is achieved in the three-phase-point (Fig.2) surface free energy (SFE) can be calculated according to the Young-Laplace equilibration

$$\sigma_L \cos \Theta_C = \sigma_S - \sigma_{SL},$$

σ_L – surface tension of the liquid, mN/m,

σ_S – surface free energy of the solid, mN/m,

σ_{SL} – interfacial tension between the liquid and the solid, mN/m,

Θ_C – contact angle.

Knowing the values of polar and disperse parts of SFE gives more information about the wetting phenomena. The polar part is responsible for the surface activity in the processes of gluing or coating that's why pre-treatment methods are focused on the increment of precisely this parameter. Calculation of SFE and its contributions is realized in most cases according to the Owens-Wendt (OWRK) theory [4] that requires to know the contact angle values of liquids with known surface tension and with known polarity on the solid to measure. OWRK theory assumes that the solid surface to investigate is smooth without roughness, homogenous from the chemical and physical point of view and it does not react with the test liquids. Presenting the OWRK equation as a linear regression one can calculate regression coefficient RQ. RQ value less than 0.9 indicates that the surface

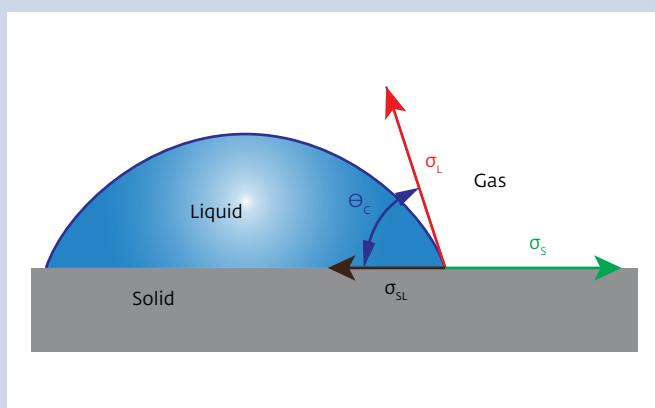


Fig.2. Contact angle and the forces acting in three-phase-point

does not match the assumptions of the OWRK theory or the test liquids do not suit the solid surface.

$$\frac{\sigma_L (1 + \cos \Theta)_c}{2\sqrt{\sigma_L^d}} = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L^p}{\sigma_L^d}}}_{m} + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_{c}$$

σ_L – liquid surface tension, mN/m,

σ_L^d – disperse part of liquid surface tension, mN/m,

σ_L^p – polar part of liquid surface tension, mN/m,

σ_s^d – disperse part of SFE of a solid, mN/m,

σ_s^p – polar part of SFE of a solid, mN/m,

Θ_c – contact angle.

The test liquids were diiodomethane, ethylene glycol and thiodiglycol. If the RQ value was too low water was used as an additional test liquid. Test liquids have different polarity, they are not volatile, non-toxic and they have SFT high enough to form a contact angle comfortable to measure.

RESULTS

The SFE values obtained with ink method and with optical method are presented in the chart below Table 1.

Result comparison of SFE values obtained with two different measurement methods and after different surface treatments are presented in the charts below (Fig.3–6). There are no SFE values for untreated surfaces of silicone and LD-PE obtained with ink test method because there are no inks with SFT lower than 30 mN/m in a standard set.

Diagram analysis shows that the best results convergence between two methods is to see in case of the untreated surfaces measurements. Untreated polymer surfaces are non-polar and have low SFE due to its material characteristics. In case of treated surfaces test ink method shows lower SFE values than the values got with the optical method.

The test ink method is based on the statement that SFE of the solid surface is equal to the SFE value of the liquid that spreads completely on this solid surface. In this case the contact angle of this liquid will be equal zero and its cosinus is one. Analysing the Young equation from the point of view of the test ink method one can see that this equation stays valid only if σ_{SL} vector of intermolecular forces is equal zero and thus the second summand is zero as well. But the schematics (Fig.2) shows that even if the vectors of SFE and SFT are equal the contact angle value between them can be from 0° to almost 180°. Whereby the σ_{SL} vector of intermolecular forces between solid and liquid can be zero in case of a complete wetting or it can have a value different from zero if the wetting is partial. It demonstrates that the test ink method does not take into consideration the vector of intermolecular forces that act between a liquid and a solid.

Connections between atoms and molecules that define the SFE depend on the interactions of different nature (polar and non-polar). The interactions induced by a temporary load fluctuation of an atom/molecule are defined as

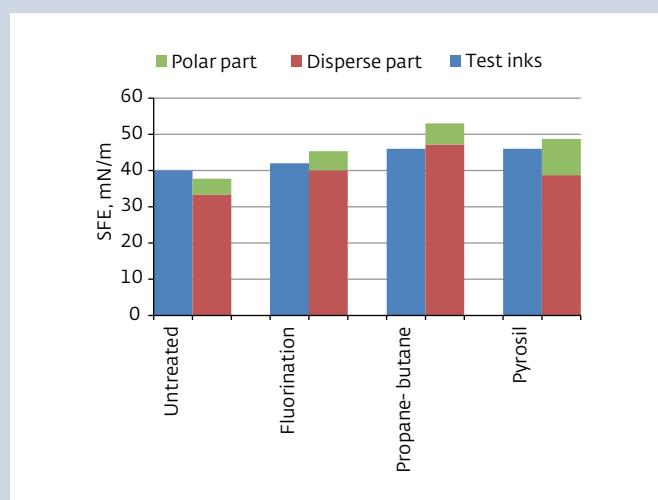


Fig.3. SFE values for PMMA

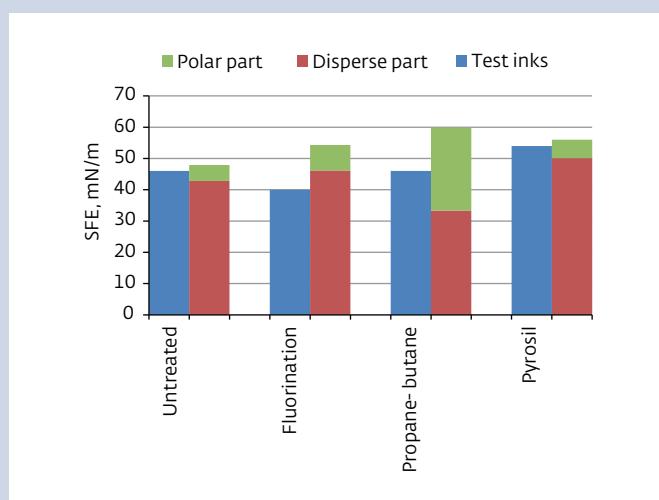


Fig.4. SFE values for PA 6

Table 1. SFE measurement with different methods

Polymer	Treatment	SFE inks, mN/m	SFE CA, mN/m	Polar part, mN/m	Disperse part, mN/m	RQ
PMMA	Untreated	40	37.76	4.35	33.41	0.99
	Fluorination	42	45.35	5.27	40.07	0.94
	Propane - butane	46	53.02	5.82	47.19	0.99
	Pyrosil	46	48.71	9.98	38.74	0.99
PA 6	Untreated	46	47.89	5.08	42.81	0.98
	Fluorination	40	54.33	8.14	46.18	0.91
	Propane- butane	46	59.87	26.52	33.34	0.8
	Pyrosil	54	56	5.9	50.11	0.99
Silicone	Untreated	<30	8.93	1.46	7.47	0.9
	Fluorination	<30	21.43	1.27	20.16	0.98
	Propane - butane	46	43.07	14.21	28.86	0.75
	Pyrosil	46	56	5.9	50.11	0.99
LD-PE	Untreated	< 30	24.62	0.96	23.66	0.97
	Fluorination	46	53.64	8.03	45.62	0.86
	Propane-butane	48	47.5	9.38	38.12	0.97
	Pyrosil	46	54.15	6.94	47.21	1

non-polar or van-der-waals force. Polar interactions are Coulomb's forces that act between constant and induced dipoles. The value of SFE and of SFT is the sum of these two contributes.

Intermolecular force between a liquid drop and a solid surface depends on the correlation between polar and disperse parts of SFE and SFT: the better the match is the higher is the possibility of molecular interactions between

two phases that results in better adhesion and wettability (Fig.7).

In both cases the values of SFE and SFT are equal. In the first schematics (Fig.7a) there is a complete match between polar and disperse parts that determine the maximum force of molecular interaction on the phase boundary. Interfacial tension tends to vanish that results in CA equal zero (complete wetting). In the second schematics (Fig.7b)

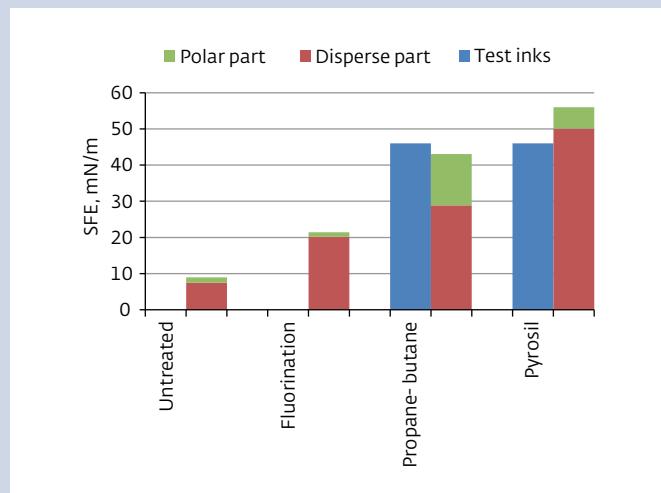


Fig.5. SFE values for silicone

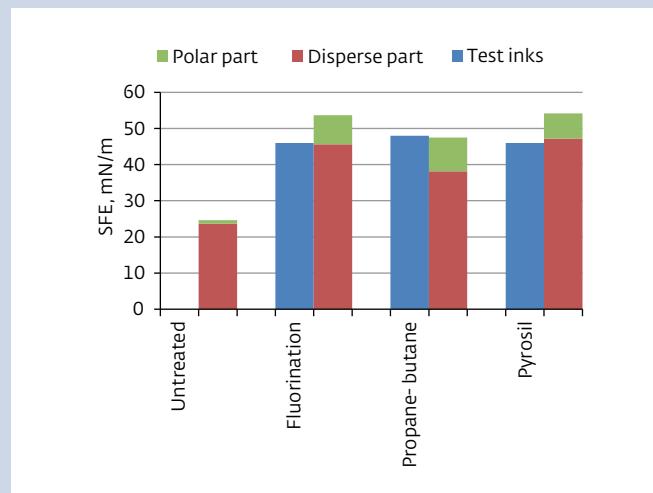


Fig.6. SFE values for LD-PE

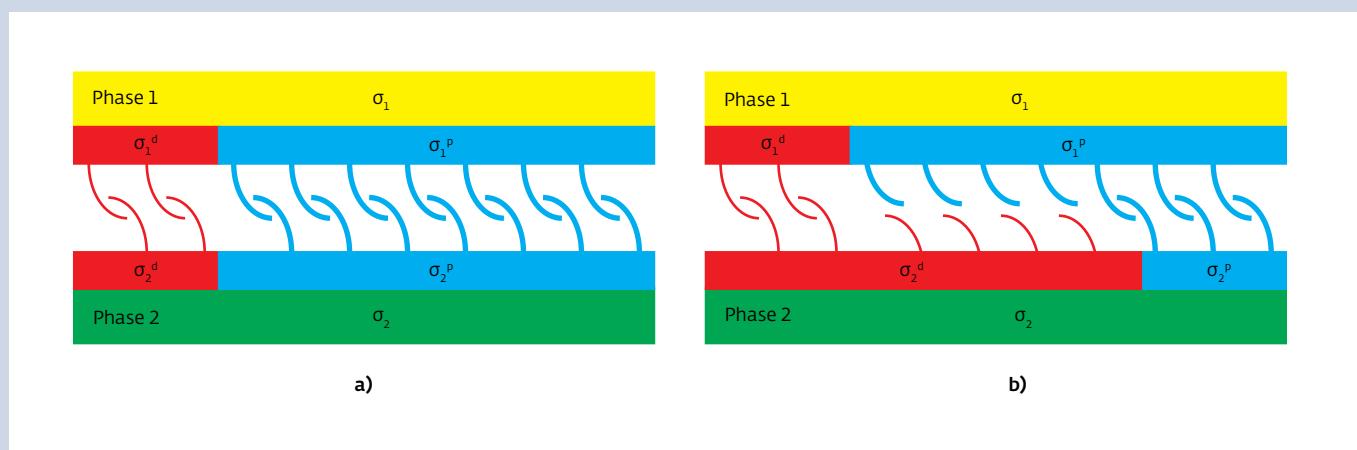


Fig.7. Molecular interactions between two phases with different polar-disperse correlations of SFE and SFT: are equal (a), are not equal (b)

the polar and the disperse parts of SFE and SFT are different. The intermolecular force is weaker and the interfacial tension is higher. It results in CA value more than zero and in worse wettability.

Test inks measurements give correct results only if the correlation between polar and disperse parts of SFE of a solid and SFT of the ink are congruent. The information about ink polarity and the exact composition of inks is not indicated by manufacturer so this correlation not always takes place. From the physical point of view the lower the ink SFT is the lower its polar part is. It means that the mostly true results of SFE measurements we can expect working with disperse surfaces. This fact explains the best SFE results correlation between the ink method and the optical method while working with untreated polymers which are almost completely disperse due to its chemical composition. Flame activation of a polymer surface enlarges its SFE and its polar part and precisely this polar part is impossible to determine with the test ink method. The difference between treatment methods and the resulting effects one can define only using the optical method because the test ink method shows the same values.

SUMMARY

Comparative analysis shows that the SFE measurement results obtained with test inks are not always congruent with real value of SFE of a solid surface. Optical method based on contact angle measurement allows defining the value of SFE with more exactitude and repeatability and it makes possible the calculation of polar and disperse parts of SFE that is crucial to know before painting or coating the solid surface.

Contact angle measurement using the optical method and the further calculation of SFE with its polar and disperse

parts makes possible to calculate the work of adhesion of a liquid to the solid surface.

Test inks are mostly toxic and volatile, there is a high risk of contamination while using the repetitively the same brush for different surfaces. It changes the ink composition and ink SFE that influence the measurement results. The result depends on the operator's interpretation of the brush stroke as well. Optical contact angle method allows obtaining high repetitive results independently from a human factor and it requires non-toxic test liquids.

Optical contact angle method has its advantage while working with the samples of small size: if the ink method requires enough space for several strokes wide as the brush optical method needs some square millimetres for several small drops. It is possible to generate drops of several picoliter volume and thus it is enough to have the sample area of about 0.01 mm². The further advantage of the optical method is the possibility to work under higher or lower temperatures than various climatic chambers.

REFERENCES

1. Pfuch A., Heft A., Ertel M., Schiemann S., Schimanski A. Effizienz der Vorbehandlung // Kunststoffe 2006. 3. P.147–150.
2. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie // Dissertation Universität Duisburg-Essen. 2004. P. 74.
3. Habenicht G. Kleben – erfolgreich und fehlerfrei // Springer Verlag. 2016. P. 134.
4. Owens D.K.; Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // J. Apply. Polym. Sci. 1969. 13. No 8. P. 1741–1747.