

УДК 539.25+532.64+544.72

Г.Б. Мельникова, С.А. Чижик

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТОДОМ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Смачиваемость твердых поверхностей является одним из определяющих свойств [1–4] при выборе практического применения материала [5, 6]. Поверхности с контактным углом смачивания воды более 150° называются гидрофобными. Для них характерно самоочищение [7–9], слабое загрязнение и прилипание [10, 11]. Поэтому представляется интересным оценка поверхностной энергии при разработке методов модифицирования поверхности мембран с целью уменьшения засоряемости пор в процессе фильтрации.

Методы определения поверхностного натяжения жидкостей можно разделить на статические и динамические. Измерение поверхностного натяжения статическими методами проводят при неподвижных или медленно образующихся поверхностях раздела, а динамическими – при движущихся и непрерывно образующихся поверхностях. К группе статических относят метод «неподвижной капли» и метод капиллярного поднятия, а также метод измерения наибольшего давления в пузырьках (каплях), метод отрыва кольца, метод Вильгельми и метод взвешивания (счета) капель. К динамическим относят следующие методы: капиллярных волн, колеблющихся струй, вращающейся капли.

Остановимся более подробно на методе, основанном на оценке профиля капли, расположенной на поверхности образца (метод «неподвижной капли»). Поверхностную энергию рассчитывают по уравнению Юнга с использованием измеренных значений краевого угла смачивания. Однако полученные значения поверхностной энергии являются интегральной оценкой, поскольку размер капли превышает размеры надмолекулярной и пористой структуры исследуемого объекта. Полимерные мембраны для микрофильтрации представляют собой пористый материал. Распределение пор по размерам находится в достаточно широком диапазоне значений. Возможно образование конгломератов либо структурированных областей поверхности. Ранее в литературе [12] было показано, что структурирование приводит к увеличению краевого угла смачивания и таким образом позволяет создать гидрофобную поверхность. В то же время пористость поверхности уменьшает краевой угол смачивания и приводит к образованию гидрофильной поверхности. Учесть неоднородности поверхности возможно с помощью уравнений Вентеля – Дерягина [13] (оценивается коэффициент шероховатости поверхности) и Касси – Бакстера [12] (оценивается вклад гидрофобной и гидрофильной фазы материала). На рис. 1 изображено влияние неоднородностей поверхности на значения краевого угла.

В связи с этим в настоящей работе для более точных измерений поверхностной энергии материала, из которого изготовлена мембрана, дополнительно использовали локальный метод оценки – метод статической силовой спектроскопии (СС). Было проведено сравнение полученных данных с результатами определения поверхностной энергии методом «неподвижной капли».

Материалы и методы. Мембраны из полисульфона (ПС) и полиакрилонитрила (ПАН) различной селективностью: 6; 70; 75 % и 33; 75 % соответственно – были получены в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. В качестве калибранта использовали поливинилпирролидон К-30 с $M_r = 40\ 000$.

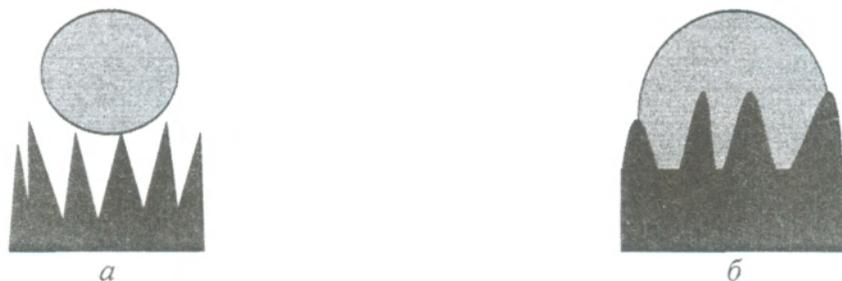


Рис. 1. Модельное изображение краевого угла смачивания на поверхностях с различной шероховатостью: *а* – супергидрофобная поверхность (краевой угол смачивания более 160°); *б* – гидрофильная поверхность (краевой угол смачивания менее 90°)

Определение поверхностной энергии микрофильтрационных мембран проводили двумя методами: «неподвижной капли», где капля жидкости наносится на горизонтально расположенную поверхность образца, и методом СС.

Метод «неподвижной капли». Для расчета поверхностной энергии по значениям краевого угла смачивания на поверхность полимера наносили две капли жидкости – воды и глицерина. Все операции проводили при комнатной температуре. Изображения профилей капель на поверхности образцов фиксировали с помощью оптической системы, оснащенной видеокамерой (производство «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь). Для определения краевого угла смачивания по геометрическим параметрам капли было разработано специальное программное обеспечение «SurfaceEnergyMeasuring» в среде программирования LabVIEW, предназначенное для работы с графическими изображениями [14]. В программе для более точного определения краевого угла смачивания предусмотрены следующие функции: поворот изображения в случае наклона образца или неровного расположения подложки, построение линии на границе раздела «капля – поверхность», построение контура капли как в виде эллипса, так и в виде окружности. Пример выделения контура капли представлен на рис. 2. По измеренным значениям диаметра и высоты геометрической фигуры контура капли вычисляется краевой угол смачивания.

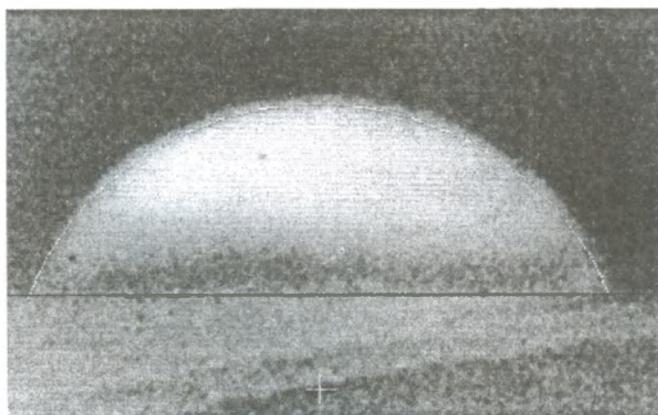


Рис. 2. Контур капли глицерина на поверхности полисульфоновой пленки

После определения значений краевого угла смачивания воды рассчитывали полярную составляющую поверхностной энергии, по глицерину – дисперсионную. Более подробно данный способ описан в работе [15].

Энергия взаимодействия двух фаз в расчете на единицу площади контакта W_a (работа адгезии жидкости по отношению к поверхности твердого тела) равна

$$W_a = \gamma_{тг} + \gamma_{жг} - \gamma_{тж}. \quad (1)$$

Значение поверхностной энергии есть сумма двух составляющих (полагаем, что на поверхности твердого тела выполняется принцип аддитивного действия межмолекулярных сил):

$$\gamma = \gamma_{тг}^d + \gamma_{тг}^p, \quad (2)$$

где $\gamma_{тг}^d$ – дисперсионный компонент поверхностной энергии; $\gamma_{тг}^p$ – полярный компонент поверхностной энергии.

Для межфазной поверхностной энергии такой подход приводит к выражению

$$\frac{\gamma_{тг} + \gamma_{жг} + \gamma_{тж}}{2} = \sqrt{\gamma_{тг}^d \gamma_{жг}^d} + \sqrt{\gamma_{тг}^p \gamma_{жг}^p}. \quad (3)$$

Подставив соотношение (1) в уравнение (3), получим

$$W_a = \sqrt{\gamma_{тг}^d \gamma_{жг}^d} + \sqrt{\gamma_{тг}^p \gamma_{жг}^p}. \quad (4)$$

Метод статической силовой спектроскопии. Оценку топографии и адгезионных свойств поверхности микрофльтрационных полисульфоновых мембран на наноуровне проводили на атомно-силовом микроскопе НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых зондов NSC 11 («MicroMash») жесткостью 3 Н/м в статическом режиме работы прибора.

При контакте зонда с образцом происходит «прилипание» его к поверхности за счет адгезионных и капиллярных сил. В отсутствие электрических и магнитных полей сила отрыва зонда от поверхности образца – это сумма капиллярных и адгезионных сил. В работе [16] показано, что капиллярные силы значительно меньше адгезионных, поэтому можно сказать, что сила отрыва зонда от поверхности образца есть сила адгезии.

В свою очередь, на основании определения работы когезии работа адгезии равна полной удельной поверхностной энергии.

Работу адгезии вычисляли по модели Джонсона – Кенделла – Робертса (ДКР) для упругих адгезионных контактов зонда параболического профиля:

$$\gamma = \frac{2F_{adh}}{3\pi R}, \quad (5)$$

где γ – поверхностная энергия на границе раздела «зонд – образец», R – радиус закругления острия зонда.

Силу адгезии рассчитывали по формуле

$$F_{adh} = kZ_{defl}, \quad (6)$$

где k – жесткость зонда, Z_{defl} – изгиб консоли по вертикали.

Значения Z_{defl} определяли по результатам СС путем регистрации кривых “подвода – отвода” (рис. 3). Исследование формы силовой кривой позволяет получить информацию об упругих, вязкоупругих и реологических свойствах исследуемой поверхности.

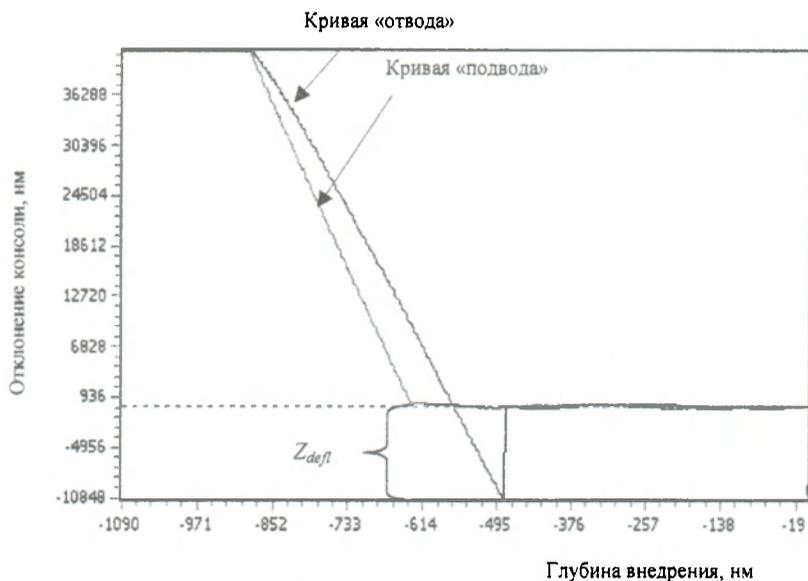


Рис. 3. Кривая «подвода – отвода»

Результаты и обсуждения. Сканирование поверхности образцов микрофильтрационных мембран осуществляли в динамическом и контактном режимах сканирования. Топография поверхности микрофильтрационной ПС мембраны (селективность 75%) представлена на рис. 4. Диаметр пор внешней поверхности мембраны составляет 150 нм. Поверхность представляет собой сетчатую пористую структуру, поры которой не имеют четко очерченных границ.

Среднее значение поверхностной энергии определяли по 10 точкам при использовании двух методов. Методом СС получено, что поверхностная энергия для мембраны с селективностью 70% – $(39,8 \pm 2,64)$ мДж/м², для мембраны с селективностью 75% – $(40,5 \pm 2,27)$ мДж/м². Статистическое распределение значений поверхностной энергии представлено на рис. 5. Таким образом, экспериментальная ошибка определения поверхностной энергии составляет 5,5%.

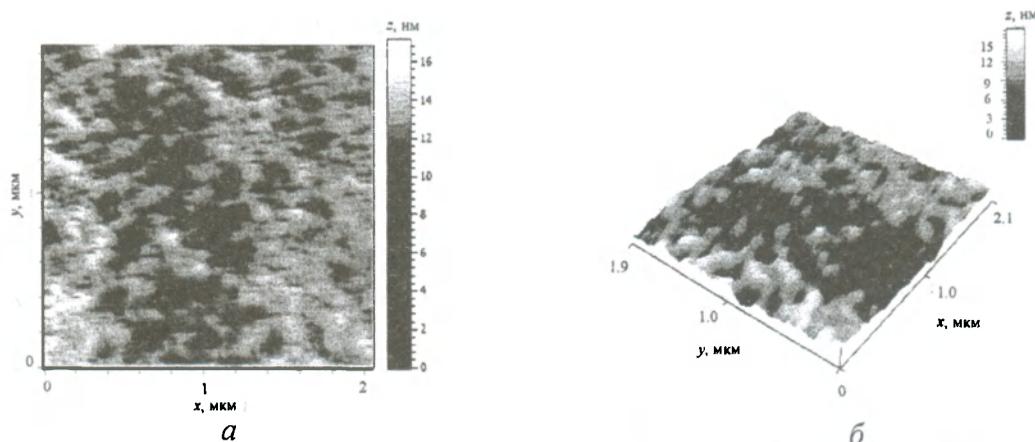


Рис. 4. Структура поверхности микрофильтрационной полисульфоновой мембраны (селективность 75%): а – изображение топографии поверхности, поле сканирования 2x2 мкм; б – трехмерное АСМ-изображение поверхности

В случае определения краевого угла смачивания значения поверхностной энергии для двух образцов составляют 22,7 и 31,3 мДж/м² соответственно. Ошибка измерения не превосходит 10 %.

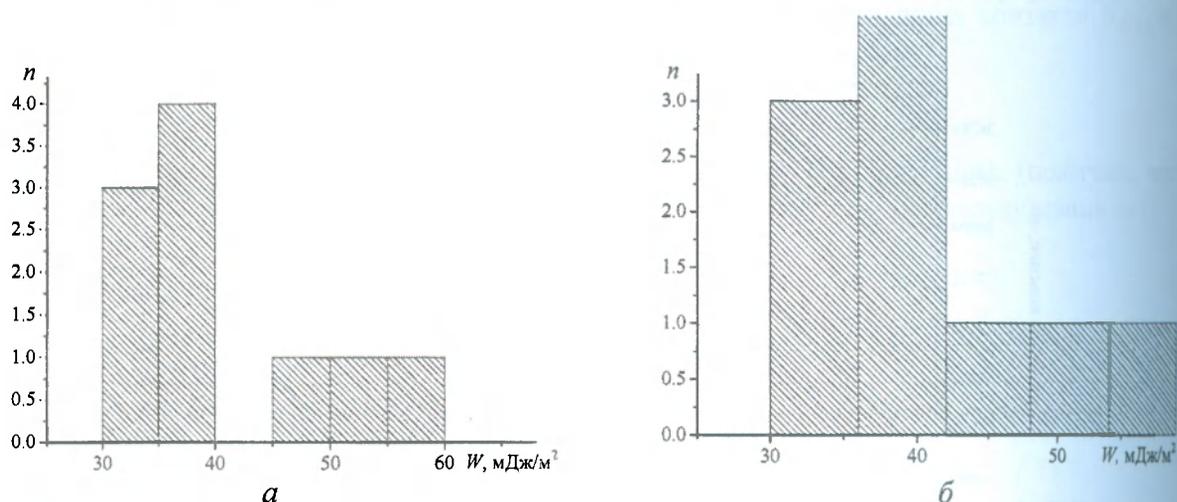


Рис. 5. Значения поверхностной энергии для 10 различных точек микрофильтрационных полисульфоновых мембран (поле сканирования 5x5 мкм) с различной селективностью: *a* – 70 %; *b* – 75

Для детального сравнения значения поверхностной энергии, определенные двумя методами, приведены в табл. 1. Различие значений поверхностной энергии обусловлено пористой поверхностью мембраны.

Для подтверждения влияния структуры на значения поверхностной энергии оценили зависимость поверхностной энергии от диаметра пор для ПС мембраны. Диаметр пор, расположенных на поверхности (именно эти поры возможно оценить методом АСМ), для мембраны из ПС с селективностью 6; 70 и 75% увеличивается от 50 до 150 нм соответственно. Согласно изложенному выше, краевой угол смачивания должен уменьшаться, а значения поверхностной энергии увеличиваться, что и показано в табл. 1.

Таблица 1

Значения поверхностной энергии, определенные методами «неподвижной капли» и статической силовой спектроскопии

| Образец / селективность, % | Метод «неподвижной капли» | Метод СС |
|----------------------------|---------------------------|----------|
| | γ, мДж/м ² | |
| ПС / 6 | 16,9 | 63,0 |
| ПС / 70 | 22,7 | 79,6 |
| ПС / 75 | 31,3 | 81,0 |
| ПАН / 33 | 111,7 | 174,0 |
| ПАН / 75 | 23,9 | 72,4 |
| Кремний | 103,3 | – |

В результате проведенного исследования продемонстрирована возможность использования двух методов при определении поверхностной энергии. С помощью метода СС можно локально определить значения поверхностной энергии полимера, из которого получена мембрана, без влияния структурных особенностей поверхности. Метод «неподвижной капли» дает интегральную оценку значений с учетом пористости поверхности.

Выводы. В результате проведенной работы оценены значения поверхностной энергии методом силовой спектроскопии и краевого угла смачивания. Показано, что данные, полученные в двух методах определения поверхностной энергии, коррелируют между собой. Использование метода СС позволяет оценить значения поверхностной энергии локально и построить карту распределения поверхностных свойств в области сканирования. Преимуществом метода СС является возможность использования его при локальной оценке гидрофильных свойств поверхности.

Литература

1. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley, 1990. P. 777.
2. Shibuichi S., Onda T., Satoh N., Tsujii K. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 50. Pp. 19512–19517.
3. Parkin I. P., Palgrave R. G. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections // *J. Mater. Chem.* 2009. No. 19. Pp. 3819–3831.
4. Sun T., Feng L., Gao X., Jiang L. Bioinspired surfaces with special wettability // *Acc. Chem. Res.* 2005. No. 38. Pp. 644–652.
5. De Coninck J., de Ruijter M. J., Voue M. Current opinion in colloids and interface Science // *Colloid Interface Sci.* 2001. No. 6. Pp. 49–53.
6. Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K. Super-water-repellent fractal surfaces // *Langmuir.* 1996. No. 12. Pp. 2125–2127.
7. Blosssey R. Self-cleaning surfaces – virtual realities // *Nat. Mater.* 2003. No. 2. Pp. 301–306.
8. Furstner R., Barthlott W., Neinhuis C., Walzel P. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces // *Langmuir.* 2005. Vol. 3, No. 21. Pp. 956–961.
9. Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces // *Langmuir.* 2000. Vol. 13, No. 16. Pp. 5754–5760.
10. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta.* 1997. No. 202. Pp. 1–8.
11. Lafuma A., Quere D. Superhydrophobic states // *Nat. Mater.* 2003. No. 2. Pp. 457–460.
12. Xue-Mei Li, David Reinhoudt, Mercedes Crego-Calama What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces // *Chemical Society Reviews.* 2007. Vol. 36. Pp. 1350–1368.
13. Должникова В.Д., Сумм Б.Д. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор – твердое тело // *Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1998. Т. 39, № 6. С. 408–412.
14. Сергейченко А.В., Лисовская Г.Б., Чижик С.А. Программное обеспечение для определения свободной поверхностной энергии тонких пленок // 8-я Междунар. науч.-практ. конф. «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии NationalInstruments» (20–21 ноября 2009 г.). М., 2009. С. 274–276 (Сб. докл.).
15. Шпилевский Э.М., Лисовская Г.Б. Влияние радиационных воздействий на физико-химические свойства полистирола, модифицированного углеродными наночастицами. Минск, 2006. – 32 с. (Препринт / ИТМО НАН Беларуси, № 6).
16. Рехвиашвили С.Ш., Розенберг Б.А., Дремов В.В. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения жидкой пленки на капиллярную силу в атомно-силовом микроскопе // *Письма в ЖЭТФ.* 2008. Т. 88, вып. 11. С. 887–891.