

WPLYW DZIAŁANIA PLAZMY NISKOTEMPERATUROWEJ NA ZMIANY ZWILŻALNOŚCI WYBRANYCH POLIMERÓW

EFFECT OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON CHANGES IN WETTABILITY OF SELECTED POLYMERS

**Lucyna Hołysz*, Diana Kamela (Rymuszka),
Konrad Terpilowski, Emil Chibowski**

*Institut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-
Sklodowskiej w Lublinie,
pl. Marii Curie-Sklodowskiej 3,
20-031 Lublin*

**e-mail: lucyna.holysz@umcs.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Plazma

1.1. Praktyczne wykorzystanie plazmy niskotemperaturowej

1.2. Aktywacja powierzchni plazmą

1.3. Zalety i wady modyfikacji powierzchni plazmą

1.4. Wpływ plazmy niskotemperaturowej na właściwości fizykochemiczne polimerów

2. Zwilżanie powierzchni ciał stałych

3. Badania eksperymentalne zwilżalności powierzchni wybranych polimerów przed i po działaniu plazmy

3.1. Aktywacja polimerów plazmą

3.2. Pomiar kąta zwilżania cieczy na powierzchni polimerów

4. Zmiany zwilżalności i adhezji wody do powierzchni polimerów po działaniu plazmy

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Lucyna Hołysz jest absolwentką Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Z tą uczelnią związana jest jej kariera naukowa i dydaktyczna. Tutaj uzyskała tytuł zawodowy magistra (1976), stopień doktora (1985), doktora habilitowanego (1998) oraz tytuł profesora (2009). W latach 2012-2019 pełniła funkcję kierownika Katedry Chemii Fizycznej, Wydziału Chemii UMCS. Obecnie pracuje w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Instytutu Nauk Chemicznych na Wydziale Chemii. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań zjawisk międzyfazowych: procesów zwilżania, swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i eksperymentalnych metod jej wyznaczenia, modyfikacji powierzchni ciał stałych w aspekcie użytkowym, struktury i właściwości modelowych układów biomimetycznych, właściwości układów zdyspergowanych i ich stabilności, wpływu pola magnetycznego na właściwości wody, roztworów i układów zdyspergowanych.



<https://orcid.org/0000-0001-6479-0919>

Dr Diana Kamela (Rymuszka) w 2012 roku ukończyła na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie studia magisterskie o profilu chemia i specjalności chemia środków bioaktywnych i kosmetyków. Po uzyskaniu tytułu zawodowego magistra swoją działalność naukową związała z uczelnią macierzystą, w której uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Zainteresowania naukowe: powierzchnie superhydrofobowe, ich otrzymywanie i charakterystyka; wykorzystanie plazmy niskotemperaturowej do modyfikacji polimerów i innych ciał stałych.

Dr hab. Konrad Terpiłowski, prof. UMCS ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii UMCS w 2003 roku. Pracę doktorską obronił w 2010 roku uzyskując stopień doktora nauk chemicznych, a 2018 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego. Obecnie pracuje na stanowisku profesora UMCS w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Instytutu Nauk Chemicznych na Wydziale Chemii. Zajmuje się badaniami stabilności układów koloidalnych oraz projektowaniem powierzchni o określonych właściwościach, ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni superhydrofobowych. Jest współautorem ponad osiemdziesięciu prac naukowych.



<https://orcid.org/0000-0002-8078-3644>

Prof. dr hab. Emil Chibowski w 1967 roku ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Marii-Curie-Skłodowskiej w Lublinie i został zatrudniony w Katedrze Chemii Fizycznej. W 1973 roku uzyskał stopień doktora, w roku 1981 stopień doktora habilitowanego, a w 1989 roku otrzymał tytuł profesora chemii. W latach 1987-89 był vice-dyrektorem Instytutu Chemii a od 1993 do 2012 roku był kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej a potem Katedry Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii UMCS. Prof. Chibowski jest autorem lub współautorem około 260 prac naukowych opublikowanych w większości w czasopiśmie o zasięgu światowym. Indeks $h=40$ (w dniu 5.05.2021). Jego badania koncentrowały się na zagadnieniach zjawisk międzyfazowych, takich jak zjawiska elektrokinetyczne, flotacja minerałów, zwilżanie i kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, właściwości powierzchniowe warstewek związków biologicznie czynnych, wpływ pola elektromagnetycznego i magnetycznego na układy koloidalne i właściwości wody.

W swoim dorobku ma kilka prac, które były cytowane ponad 200 razy i jedna z cytowaniem 503 razy. Obecnie Prof. Emil Chibowski jest wolontariuszem w Instytucie Nauk Chemicznych UMCS w Lublinie.



<https://orcid.org/0000-0003-4298-4696>

ABSTRACT

The effects of air, oxygen and argon plasma treatment on wetting and energetic properties of polymers: polymethylmethacrylate (PMMA), polyetheretherketone (PEEK), polyoxymethylene (POM), polyamide (PA6G), polycarbonate (PC) and polypropylene (PP) were studied. The changes in surface properties of PMMA, PEEK, POM, PA6G polymers after the air plasma treatment, and PP and PC polymers after the Ar or O₂ plasma treatment were determined via the measurement of advancing and receding contact angles of three liquids having different polarity, i.e. water, formamide and diiodomethane. Having the determined contact angles the surface free energy and its components of the polymers were calculated using three different theoretical approaches, namely: acid-base Lifshitz-van der Waals (LWAB), contact angle hysteresis (CAH) and Owens and Wendt (O-W). The effects of plasma treatment were further determined by calculations of the adhesion work and work of spreading of water on modified polymer and compared to values calculated for the unmodified surfaces. Then for the PEEK and POM modified with the air plasma, their surface wettability was determined after 14 days from the exposure to the plasma.

It was found that plasma treatment caused better wettability what reflected in a decreased contact angles measured on the modified polymer surfaces. The greatest changes appeared for polar liquids, i.e. water and formamide. It pointed to an increased the surface hydrophilicity after the plasma treatment. The changes correlated also with the increased polar interactions due to appearance polar groups on the surface. For the studied polymer surfaces, generally the dispersive interactions practically did not change, regardless the treatment time and plasma type. The total surface free energy values calculated for the polymers from three different approaches to interfacial interactions are similar. However, the energy values are apparent because they depend upon the kind of liquid used for the contact angles measurement.

Irrespectively of the plasma type, for all polymers an increase of the adhesion work of water in reference to the unmodified surfaces was observed. The most appropriate time to improve the adhesion between the polymer surface and liquid was found to be 25 or 60 s. However, the effects of plasma treatment are not permanent. With the storage time the contact angles have increased. This can be due to the structure reorganization within a few nm thick the surface layer.

Keywords: polymer, low-temperature plasma, wettability, contact angle, surface free energy, adhesion

Słowa kluczowe: polimer, plazma niskotemperaturowa, zwilżalność, kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, adhezja

WPROWADZENIE

Polimery, jak powszechnie wiadomo, są to związki organiczne o bardzo dużej masie cząsteczkowej, których makrocząsteczka składa się z bardzo dużej liczby jednego rodzaju monomerów (homopolimery) albo zawiera dwa lub więcej różnych monomerów (kopolimery) połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Monomery tworzą długie łańcuchy, które mogą być proste lub rozgałęzione, a także mogą być usieciowione [1]. Istnieją polimery naturalne występujące w przyrodzie (kauczuk, polisacharydy, polipeptydy), które są wykorzystywane przez człowieka od tysięcy lat w formie naturalnej lub zmodyfikowanej. Polimery sztuczne, których kilka badano w tej pracy w celu określenia zmian zwilżalności ich powierzchni pod wpływem działania plazmy, to związki otrzymywane na drodze syntezy chemicznej. Są one podstawowym składnikiem wielu tworzyw sztucznych, tkanin, opakowań, olejów, farb, smarów i innych. Dzisiaj trudno wyobrazić sobie obecny standard życia ludzi bez polimerów wykorzystywanych w różnych dziedzinach życia codziennego i przemysłu. Dla przykładu można wymienić ich zastosowanie w gospodarstwach domowych jako opakowania, w kosmetyce, ale także są często niezastąpione w medycynie, biotechnologii, elektronice, budownictwie i wielu innych dziedzinach działalności człowieka, które często zastępują tradycyjne materiały i ceramikę [2]. Jako najbardziej ważne i najczęściej stosowane polimery należy wymienić: polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), polichlorek winylu (PCW, PCV), politetrafluoroetylen (Teflon), polimetakrylan metylu (PMMA, szkło organiczne), politlenek etylenu (PEO), politereftalan etylu (PET, butelki), poliakrylonitryl (PAN, anilana, sztuczny jedwab), polisiloksan (medycyna, konstrukcje, farby, smary), poliamid (PA6, nylon), kauczuk syntetyczny, polilaktyd (PLA, medycyna, drukarki 3D).

Powszechnie znany jest także problem utylizacji różnych produktów wykonanych z tworzyw sztucznych, których ilości jako śmieci w skali globalnej są już zatrważające. Na przykład, w skali światowej tylko 9% plastikowych śmieci poddaje się recyklingowi (w Europie 30%) a 12% ulega spaleni (w Europie 39%) [3]. W środowisku naturalnym plastikowa butelka może przetrwać nawet 500 lat. Dlatego problem zanieczyszczenia środowiska odpadami plastikowymi porównuje się do problemu globalnego ocieplenia. Z drugiej strony, jak wspomniano, trudno wyobrazić sobie dzisiejszy świat bez wyrobów wytwarzanych z polimerów.

Gwałtowne zwiększenie produkcji i zużycia polimerów przypada na lata 60-te ubiegłego wieku. W ciągu 20 lat ich produkcja przewyższyła nawet produkcję stali. Tak dynamiczny rozwój przemysłu polimerowego i wszechstronne wykorzystanie polimerów wynika z ich właściwości, tj. odporność na działanie czynników chemicznych i korozję, mały ciężar właściwy, słaba przewodność cieplna, łatwość obróbki, niska cena czy możliwość recyklingu. Ważną cechą polimerów jest możliwość masowej produkcji wyrobów o gotowym kształcie i właściwościach spełniających

określone wymagania. Przyczynił się do tego w ostatnich dziesięcioleciach ogromny rozwój metod i technik badawczych powierzchni ciał stałych, co miało istotny wpływ na technologię produkcji materiałów polimerowych o odpowiednio zmodyfikowanej powierzchni. W ten sposób można uzyskać żądane właściwości użytkowe bez zmiany właściwości fazy objętościowej produktu.

Jednak, nadal wiele materiałów polimerowych, mimo że charakteryzuje się doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi, nie posiada odpowiednich właściwości powierzchniowych niezbędnych do określonego zastosowania technologicznego. W związku z tym często konieczna jest obróbka ich powierzchni w celu uzyskania np. dobrej przyczepności, to jest adhezji pomiędzy powierzchnią materiału polimerowego a nanoszonymi na nią pokryciami, lub odwrotnie, warstwą danego polimeru a pokrywana nim powierzchnią (np. metaliczną). Niejednokrotnie obróbka powierzchniowa, oprócz poprawy adhezji, wiąże się również ze zwiększeniem chropowatości, z procesami czyszczącymi i modyfikującymi powierzchnię pod względem funkcjonalności. Jedną z ważnych technik obróbki powierzchni polimerów, bez zmiany fazy objętościowej, jest wykorzystanie plazmy niskotemperaturowej, która wpływa na tworzenie warstwy powierzchniowej o zmienionym składzie chemicznym i innej morfologii, co wpływa na poprawę zwilżalności a tym samym i adhezji [4–6].

W tej pracy istotnym kryterium wyboru polimerów do badań zmian ich właściwości powierzchniowych po działaniu plazmy były zarówno ich różne właściwości fizykochemiczne jak i możliwości aplikacyjne. W związku z tym do badań wybrano następujące polimery:

- polimetakrylan metylu (PMMA) odporny na działanie czynników atmosferycznych i temperatury oraz kwasów i zasad, stosowany do produkcji soczewek, szyb okiennych, lotniczych i samochodowych, urządzeń sanitarnych, światła odblaskowych, lakierów, sztucznej biżuterii;
- polieteroeteroketon (PEEK) ze względu na dobre właściwości mechaniczne w połączeniu z wysoką odpornością cieplną i chemiczną oraz odpowiedni moduł sprężystości wzdłużnej stosowany w przemyśle chemicznym, elektrycznym, spożywczym, samochodowym, lotniczym oraz w medycynie jako biomateriał do stabilizacji kręgosłupa szyjnego i lędźwiowego;
- polioksymetylen (POM) stosowany jako materiał antyadhezyjny, antykorozyjny, antyfrukcyjny oraz do produkcji elementów o wysokiej wytrzymałości w pojazdach, urządzeniach AGD, urządzeniach automatyki i sterowania;
- poliamid (PA6G) o dużej twardości i sztywności połączonej z dużą stabilnością kształtu w wysokiej temperaturze oraz odpornością na ścieranie i uderzenia jest wykorzystywany jako materiał konstrukcyjny w branży chemicznej, medycznej, spożywczej, technicznej, elektrotechnicznej, (m.in. wentylatory, koła zębate, tuleje, śruby okrętowe);
- poliwęglan (PC) o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, elektrycznych i optycznych, wykorzystywany w przemyśle motoryzacyjnym, do soczewek

korekcyjnych, w ekranach ochronnych oraz w przemyśle szklarskim, jak również jako części maszyn i plastikowe naczynia;

- polipropylen (PP) o wysokiej odporności chemicznej w temperaturze pokojowej na działanie kwasów, zasad, soli i tłuszczów, używany w przemyśle samochodowym, elektronicznym, chemicznym, farmaceutycznym, budownictwie, w artykułach gospodarstwa domowego.

Wpływ działania plazmy generowanej w powietrzu na zwilżalność powierzchni badano dla następujących polimerów PMMA, PEEK, POM, PA6G, natomiast plazmy generowanej w O_2 i Ar dla PC i PP. Z doniesień literaturowych [7, 8] wiadomo, że efekt modyfikacji warstwy powierzchniowej polimerów plazmą nie jest trwały i znacznie maleje lub nawet całkowicie zanika w czasie przechowywania, dlatego dla dwóch polimerów (PEEK i POM) modyfikowanych plazmą powietrzną przeprowadzono badania zmian właściwości powierzchniowych w czasie ich starzenia.

W celu określenia zmian zwilżalności wykonano pomiary wstępujących i cofających kątów zwilżania cieczy o różnej polarności (woda (W), formamid (F), dijudometan (DM)) [9]. Następnie w oparciu o wartości tych kątów wyznaczono swobodną energię powierzchniową stosując różne modele do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych: koncepcję Owensa i Wendta (O-W) [10], van Ossa i in. (ang. Lifshitz-van der Waals acid-base – LWAB) approach) [11–13] oraz model oparty na histerezie kąta zwilżania zaproponowany przez Chibowskiego (ang. Contact Angle Hysteresis – CAH) [14–16]. Pierwsze dwa podejścia dotyczą wyznaczania składowych swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego na podstawie wstępujących kątów zwilżania cieczy, co następnie pozwala obliczyć całkowitą swobodną energię powierzchniową.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2(\gamma_S^- \gamma_S^+)^{1/2} \quad (2)$$

Z kolei w modelu CAH wykorzystuje się wstępujące i cofające kąty zwilżania oraz napięcie powierzchniowe cieczy do wyznaczenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego.

$$\gamma_S = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta_a)^2}{2 + \cos\theta_r + \cos\theta_a} \quad (3)$$

gdzie: θ_a i θ_r – odpowiednio wstępujący i cofający kąt zwilżania.

Porównanie wartości swobodnej energii powierzchniowej obliczonej z histerezy kąta zwilżania, oddziaływań apolarnych Lifshitz-van der Waalsa i kwasowo-zasadowych otrzymanych z podejścia van Ossa i in. [11–13] lub ze składowych dyspersyjnej i polarnej z modelu Owensa-Wendta [10], daje lepszą możliwość poznania właściwości swobodnej energii powierzchni badanych materiałów przy jednoczesnej weryfikacji wszystkich podejść [17–19].

Charakterystykę badanych powierzchni polimerowych o różnych właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych po działaniu plazmy uzyskano na podstawie obliczonej

termodynamicznej pracy adhezji i pracy rozplywania wody na granicy faz polimer-woda. Wartości tych prac zależą od rodzaju oddziaływań obecnych na powierzchni polimeru i w konsekwencji od swobodnej energii powierzchniowej oraz dają możliwość określenia optymalnych warunków modyfikacji powierzchni (rodzaj i czas działania plazmy niskotemperaturowej) w celu poprawy ich właściwości adhezyjnych.

Przeprowadzono także badania topografii powierzchni poprzez analizę obrazów i amplitudowych parametrów szorstkości otrzymanych z pomiarów profilometrem optycznym. W ten sposób można było szukać korelacji pomiędzy topografią powierzchni i zmianami swobodnej energii powierzchniowej. Natomiast zastosowanie spektroskopii w podczerwieni IR-ATR oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) umożliwiło identyfikację grup funkcyjnych obecnych na badanych powierzchniach. Jednakże w tej pracy nie zamieszczono wyników tych obszernych badań, a jedynie wykorzystano niektóre dane w dalszej części.

1. PLAZMA

Plazma to silnie zjonizowany gaz o dużej koncentracji zarówno dodatnio i ujemnie naładowanych jak i obojętnych elektrycznie cząstek, których obecność ma wpływ na właściwości tego gazu. W plazmie mogą znajdować się elektrony, jony, obojętne cząsteczki, fotony, atomy i rodniki. W skali makroskopowej plazma jest elektrycznie obojętna, co oznacza, że liczba ładunków dodatnich i ujemnych jest taka sama [20, 21].

Plazma stanowi ponad 99% widzialnej masy Wszechświata i jest komponentem gwiazd i niektórych galaktyk. Już w XIX wieku wielu naukowców, którzy badali przepływ prądu lub wyładowania eklektyczne w gazach, zajmowali się plazmą. W 1878 roku William Crookes podczas odczytu w Royal Society jako pierwszy wzmiankował o istnieniu „nowego czwartego stanu skupienia materii”. Jednak dopiero Irving Langmuir w 1928 roku [22] rozpatrując oscylacje w zjonizowanych gazach wprowadził termin plazma do opisu ładunków w zjonizowanym gazie. Opisując fale jonowo-akustyczne napisał: ‘except near the electrodes, where there are sheaths containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers so that the resultant space charge is very small. We shall use the name plasma to describe this region containing balanced charges of ions and electrons’.

Przez wiele lat zainteresowanie plazmą było jednak niewielkie aż do momentu powiązania jej z badaniami jądrowymi i mikrofal. Wówczas zwrócono uwagę na znaczenie badań właściwości plazmy zarówno pod względem poznawczym jak i użytkowym. Od tego czasu prowadzone są intensywne badania nad poznaniem mechanizmu działania plazmy oraz różnorodnymi jej aplikacjami. Intensywny rozwój technologii plazmowej przypada na lata 60-te XX wieku, co było bezpośrednie-

dnio związane z pojawieniem się nowoczesnej technologii układów scalonych. Początkowo wykorzystanie tego typu technologii ograniczało się do przemysłu mikroelektronicznego. Nowe odkrycia związane z wytwarzaniem półprzewodników oraz stosowanie próżni spowodowały, że w latach 80-tych XX wieku wykorzystanie plazmy znacznie się rozszerzyło i objęło m. in. przemysł motoryzacyjny, medyczny i optyczny [23].

O właściwościach plazmy decyduje szereg parametrów tj. ciśnienie, temperatura, stopień jonizacji i równowaga termodynamiczna [24]. Podstawową klasyfikacją plazmy, ze względu na temperaturę jąder atomowych, jest podział na plazmę niskotemperaturową (plazma zimna lub wyładowań elektrycznych) oraz wysokotemperaturową (plazma gorąca). Plazma niskotemperaturowa powstaje w komorach spalania, w łuku elektrycznym a także przy wyładowaniu elektrycznym w gazach, które zwykle wykorzystuje się do wytwarzania plazmy do celów technologicznych [25]. Jest to plazma o temperaturze cząstek od kilku do kilkudziesięciu tysięcy kelwinów, których średnia energia kinetyczna waha się od ułamka do kilku eV [20]. Plazma wysokotemperaturowa (gorąca) jest w pełni zjonizowana i powstaje podczas syntezy termojądrowej w środowisku o temperaturze zwykle kilku milionów kelwinów.

Inne kryterium podziału plazmy dotyczy źródeł jej wytwarzania. Zazwyczaj wyróżnia się trzy główne typy: plazmę mikrofalową, łukową i plazmę generowaną poprzez wyładowanie wokół elektrody w próżni. W przypadku plazmy mikrofalowej czynnikiem doprowadzającym energię do jonizowanego gazu są mikrofałe, które po zainicjowaniu jonizacji, podtrzymują otrzymaną plazmę dzięki ciągłemu lub impulsowemu dostarczaniu energii ze źródła mikrofal. W plazmie łukowej zarówno źródło jak i dostarczanie energii jest wynikiem wymuszonego przepływu prądu elektrycznego w gazie [26]. Trzeci rodzaj plazmy powstaje zazwyczaj przy wykorzystaniu fal radiowych (RF) do wzbudzenia plazmy wokół elektrody w komorze próżniowej. Ten typ plazmy znajduje najczęściej zastosowanie podczas nanoszenia lub trawienia nanowarstw.

1.1. PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE PLAZMY NISKOTEMPERATUROWEJ

Jednym z najważniejszych zastosowań plazmy niskotemperaturowej jest jej wykorzystanie do modyfikacji powierzchni różnych materiałów, co umożliwia między innymi: wytworzenie na powierzchni grup funkcyjnych mogących oddziaływać specyficznie z innymi grupami, co wpływa na zmianę właściwości hydrofilowo-hydrofobowych, zwilżalności, swobodnej energii powierzchniowej, poprawę właściwości adhezyjnych, usieciowanie powierzchni, wyeliminowanie słabszych warstw granicznych oraz zanieczyszczeń, zmianę morfologii i powierzchniowej przewodności elektrycznej, zwiększenie smarowności,

polepszenie barwienia czy sterylizację powierzchni [27]. Można wyróżnić cztery podstawowe rodzaje obróbki powierzchni plazmą; czyszczenie [28–30], powlekanie, wytrawianie i aktywację [31], co często stanowi wstępny etap obróbki przed drukowaniem, klejeniem, barwieniem, laminowaniem lub metalizowaniem.

1.2. AKTYWACJA POWIERZCHNI PLAZMĄ

Aktywacja powierzchni materiałów polimerowych plazmą niskotemperaturową umożliwia wprowadzenie na powierzchnię określonych grup funkcyjnych, które mogą oddziaływać specyficznie z innymi grupami, powodując zmianę hydrofilowości bądź hydrofobowości, swobodnej energii powierzchni, a także zwiększenie powierzchniowej przewodności elektrycznej [3, 32].

Podczas działania plazmy o odpowiedniej gęstości i w określonym czasie, mogą tworzyć się nowe ugrupowania na powierzchni, co prowadzi do usieciowania łańcuchów polimerowych. W przypadku aktywacji jako pierwszy etap z łańcucha usuwany jest wodór i tworzą się rodniki, które w następnym etapie reagują z innymi rodnikami obecnymi w plazmie tworząc nowe ugrupowania. Proces ten prowadzi do zmiany charakteru powierzchni polimerowych, najczęściej z hydrofobowego na hydrofilowy, co zwykle polepsza adhezję oraz biokompatybilność. Formowanie ugrupowań tlenowych jest szczególnie użyteczne i efektywne podczas modyfikacji właściwości powierzchniowych [33]. Istnieją dwie metody umożliwiające wprowadzenie nowych ugrupowań na powierzchnię. Pierwsza z nich polega na bombardowaniu powierzchni wiązką jonów, natomiast druga na wyodrębnieniu z plazmy jonów i ich przyspieszenie, które następnie kierowane są na modyfikowaną powierzchnię. Znaczna ilość reakcji chemicznych może zachodzić w okolicach podłoża, jeśli gęstość cząstek jest wystarczająco duża, a jony przemieszczają się na względnie niewielkiej odległości.

Bardzo duże zainteresowanie technologią plazmową związane jest z możliwością kontrolowania w szerokim zakresie poszczególnych parametrów plazmy, co w zależności od jej zastosowania, może odbywać się poprzez zmianę składu chemicznego gazu będącego źródłem plazmy decydującym o energii cząstek aktywnych, ciśnienia w bardzo szerokim zakresie (od warunków próżni do ciśnienia atmosferycznego), struktury pola elektromagnetycznego, geometrii wyładowania, parametrów układu zasilającego (częstotliwość, moc, napięcie, liczba faz i inne) [24].

1.3. ZALETY I WADY MODYFIKACJI POWIERZCHNI PLAZMĄ

Modyfikacja powierzchni plazmą prowadzi do zmian właściwości materiałów, które obejmują zarówno właściwości biologiczne, chemiczne jak i mechaniczne,

optyczne lub elektryczne [33]. Do najważniejszych zalet takiej modyfikacji można zaliczyć prostotę wykonania i brak produktów ubocznych [4–6]. Działanie plazmą należy do tzw. metod suchych, które nie wymagają użycia wody ani odczynników chemicznych, co sprawia, że ta technika jest przyjazna dla środowiska naturalnego [3, 34]. Jedną z największych wad związanych z wykorzystaniem plazmy do obróbki powierzchni materiałów jest złożoność procesu, co bezpośrednio przekłada się na trudność w jednoznacznym określeniu wpływu danego czynnika na przebieg procesu modyfikacji oraz kontrolowaniu ilości wytworzonych na powierzchni grup funkcyjnych. Dodatkowo, proces modyfikacji wymaga zastosowania próżni, co zwiększa koszty obróbki [32].

Zastosowanie plazmy niskotemperaturowej generowanej z różnych gazów (powietrze, tlen, azot, para wodna, argon, fluor i inne) do modyfikacji powierzchni wykorzystywane jest od wielu lat, co umożliwia wytworzenie materiałów o pożądanych właściwościach powierzchniowych stosunkowo szybko i jak już wspomniano bez użycia rozpuszczalników organicznych. Ta technika przyjazna dla środowiska jest coraz częściej stosowana również do obróbki nie tylko materiałów polimerowych, ale również innych ciał stałych. Wykorzystanie techniki plazmowej zapewnia możliwość zmian właściwości powierzchniowych wszystkich rodzajów polimerów, niezależnie od ich struktury i reaktywności, jednolitość zmian na całej powierzchni oraz brak ingerencji w głąb struktury badanego materiału. Szacuje się, że modyfikacja powierzchni plazmą jest ograniczona do głębokości od 50 Å do 10 μm [35].

1.4. WPLYW PLAZMY NISKOTEMPERATUROWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLIMERÓW

Generalnie pomiędzy powierzchnią a wnętrzem danego materiału istnieje wiele różnic, dlatego w badaniach powierzchni należy wziąć pod uwagę tylko najbardziej zewnętrzne warstwy. W odniesieniu do polimerów, struktura ich powierzchni jest zmienna, co jest bezpośrednio związane z mikroskopowymi ruchami Browna segmentów polimerowych w czasie. Polimery nawet w temperaturze pokojowej posiadają stosunkowo wysoką ruchliwość segmentów w porównaniu do metali lub materiałów ceramicznych. Z uwagi na powyższą właściwość, powierzchnie polimerowe nie mogą być opisywane jako tylko dwuwymiarowe płaszczyzny, ale jako obszary o pewnej grubości. Dlatego też badając powierzchnię polimerową należy rozpatrywać jej właściwości nie tylko dwuwymiarowo poziomo, ale również prostopadłe do powierzchni płaszczyzny. Powierzchnia kopolimerów oraz mieszanin polimerów jest zwykle heterogeniczna w kierunku poziomym, a ponadto cechuje się również zmianą chemicznego składu w kierunku pionowym, zwanym profilem głębokości [36]. Większość polimerów z reguły jest hydrofobowa

i charakteryzuje się niską swobodną energią powierzchniową, a tym samym słabymi właściwościami adhezyjnymi i biokompatybilnością. W konsekwencji, trudno jest zwilżyć i związać ich powierzchnie, np. podczas klejenia, bez wcześniejszej ich modyfikacji, np. plazmą generowaną z różnych gazów [37–41]. Z drugiej strony, podczas bezpośredniego kontaktu z układami biologicznymi powierzchnie polimerowe adsorbują białka, co skutkuje ich wiązaniem lub/i agregacją płytek krwi [36]. Adsorpcja białek i wiązanie biologicznych składników prowadzi do serii dalszych niepożądanych reakcji, dlatego też modyfikacja powierzchni polimerowych lub odpowiednia regulacja reakcji na powierzchni polimerów są ważne. Niektóre z nich zyskały na znaczeniu z uwagi na wprowadzanie na powierzchnię nowych ugrupowań, co prowadzi do zmiany hydrofilowo-hydrofobowego charakteru powierzchni, biokompatybilności, przewodności, twardości, szorstkości i wielu innych właściwości powierzchniowych. Modyfikacja polimerów plazmą azotową lub tlenową powoduje wzrost właściwości hydrofilowych. Jest to spowodowane tworzeniem się na powierzchni wysokoenergetycznych ugrupowań w wyniku reakcji pomiędzy powierzchniowymi grupami polimeru a reaktywnymi ugrupowaniami występującymi w plazmie [32]. W odniesieniu do chemii powierzchni, modyfikacja plazmą prowadzi do zmiany topografii powierzchni, która w dalszym etapie rzutuje na zwilżalność. Jednakże hydrofilizacja powierzchni nie jest trwała, dlatego też obserwuje się częściowy lub prawie całkowity powrót powierzchni do właściwości hydrofobowych w czasie jej starzenia [42]. W przypadku przechowywania modyfikowanych plazmą materiałów polimerowych, główną przyczyną powrotu powierzchni do stanu sprzed modyfikacji jest reorientacja warstwy powierzchniowej lub migracja łańcuchów polimeru z objętości na powierzchnię lub odwrotnie z powierzchni do objętości [7]. W przypadku przemycia powierzchni rozpuszczalnikiem po działaniu plazmy niektóre fragmenty z powierzchni mogą ulec oderwaniu i przeniesieniu do rozpuszczalnika, w wyniku czego utrudnione jest odtworzenie właściwości wyjściowych powierzchni polimeru [42].

2. ZWILŻANIE POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH

Procesy zwilżania występują naturalnie w przyrodzie i towarzyszą nam w życiu codziennym oraz mają istotne znaczenie w wielu procesach przemysłowych. Zwilżalność odgrywa istotną rolę np. we wzbogacaniu minerałów metodą flotacji, przy wydobyciu ropy naftowej, w procesach smarowania, prania, malowania, drukowania, klejenia, zabezpieczania przed korozją, w chemicznej ochronie roślin, przy zwilżaniu gleby, oczyszczaniu ścieków, itd. [43–55]. Proces zwilżania zachodzi w układach trójfazowych, w których ciecz wypiera

z powierzchni ciała stałego (lub cieczy) gaz lub inną ciecz i może dokonywać się przez rozpyływanie, imersję i adhezję. Powierzchnię można również zwilżyć w procesie adsorpcji [56]. Siłą napędową procesu zwilżania jest występowanie niezerównoważonych sił międzycząsteczkowych (kohezji) w obszarze międzyfazowym, tj. oddziaływań van der Waalsa (dyspersyjnych, dipol-dipol i dipol-dipol indukowany), elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych (mostki wodorowe), elektronami π i oddziaływań elektrostatycznych. Do opisu tych oddziaływań na granicy faz ciało stałe-ciecz w literaturze przedmiotu stosuje się podejście Owensa i Wendta [10]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_A = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (4)$$

gdzie: γ_{SL} – swobodna energia międzyfazowa na granicy faz ciało stałe-ciecz, γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego, γ_L – swobodna energia powierzchniowa (napięcie powierzchniowe) cieczy, γ^d i γ^p – odpowiednio składowa dyspersyjna i polarna swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego (S) i cieczy (L),

oraz podejście van Osa i in. [11–13]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_A = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} - 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} - 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (5)$$

gdzie: γ^{LW} – składowa niepolarna Lifshitz-van der Waalsa oraz parametr elektrono-donorowy γ^- i elektrono-akceptorowy γ^+ składowej kwasowo-zasadowej $\gamma^{AB} = 2(\gamma^- \gamma^+)^{1/2}$ swobodnej energii powierzchniowej.

W procesie fizycznego zwilżania na granicy faz ciało stałe-ciecz nie tworzą się wiązania chemiczne.

Jeżeli cieczą zwilżającą powierzchnię ciała stałego jest woda, to zależnie od jej oddziaływań z powierzchnią, ciała stałe można określić jako: superhydrofilowe, hydrofilowe, hydrofobowe i superhydrofobowe [57–59]. Miarą oddziaływań na granicy faz jest swobodna energia powierzchniowa ciała stałego i wynikająca stąd międzyfazowa ciało stałe-ciecz. Jej znajomość pozwala przewidzieć zwilżalność powierzchni ciała stałego, trwałość połączenia adhezyjnego oraz także stabilność emulsji i zawiesin. Każdy z trzech rodzajów zwilżania: przez rozpyływanie, imersję i adhezję opisuje praca konieczna do utworzenia granicy międzyfazowej, odpowiednio W_S , W_I i W_A , którą wyraża się następująco [56]:

$$W_S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \quad (6)$$

$$W_I = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (7)$$

$$W_A = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (8)$$

Wartości poszczególnych prac zwilżania układają się w następującym szeregu: $W_S < W_I < W_A$.

Kąt zwilżania θ jest wizualną miarą zachodzącego procesu zwilżania, który jest funkcją swobodnej energii powierzchniowej (napięcia powierzchniowego)

cieczy γ_L , swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego γ_S i międzyfazowej ciało stałe-ciecz γ_{SL} . Równowagę w układzie ciało stałe-kropelka cieczy-gaz opisuje równanie Younga [60], które jest podstawową zależnością w badaniach zwilżalności powierzchni ciała stałego przez ciecz.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (9)$$

Termodynamiczną miarą zwilżalności ciała stałego przez ciecz jest również praca rozplywania cieczy po ciele stałym:

$$W_S = W_A - W_C = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \quad (10)$$

Jeżeli $W_S > 0$, to ciecz rozplywa się po powierzchni ciała stałego, czyli $\gamma_S > \gamma_L + \gamma_{SL}$. Jeśli $W_S < 0$ to znaczy, że $\gamma_S < \gamma_L + \gamma_{SL}$.

Niska swobodna energia powierzchniowa większości polimerów jest przyczyną słabej adhezji powłok i ich połączeń z innymi materiałami. Wielkość adhezji posiada duże znaczenie praktyczne, ponieważ zależy od niej trwałość pokryć lub połączeń przy malowaniu, klejeniu, farbowaniu tkanin, tworzeniu warstw izolacyjnych w elektrotechnice lub też w drukarstwie. Z praktycznego punktu widzenia silna adhezja jest więc często zjawiskiem pożądanym, natomiast z drugiej strony, przyleganie produktów żywnościowych do powierzchni opakowań czy zanieczyszczeń jest niekorzystne, ponieważ zwiększa się ilość niewykorzystanego produktu i rosną koszty oczyszczania powierzchni. Adhezja oprócz typowych oddziaływań fizykochemicznych, może również zachodzić w wyniku wiązania chemicznego, przyciągania elektrostatycznego lub w wyniku dyfuzji w głąb materiału. Oczywiście jest, że wiązanie chemiczne zapewnia najsilniejszą adhezję, ale często też wywołuje powstawanie innych niepożądanych efektów [61].

Połączenie równania Younga i równania Duprè pozwala na podstawie kąta zwilżania obliczyć pracę adhezji W_A , czyli pracę potrzebną do rozdzielania jednostkowej powierzchni dwóch faz [62, 63]

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (11)$$

$$W_A = W_A^d + W_A^p = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (12)$$

$$W_A = W_A^{LW} + W_A^{AB} = 2(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (13)$$

gdzie: W_A^d i W_A^p – odpowiednio udział oddziaływań dyspersyjnych i polarnych w termodynamicznej pracy adhezji [10], W_A^{LW} i W_A^{AB} – udział oddziaływań Lifshitz-van der Waalsa i kwasowo-zasadowych w pracy adhezji W_A [12].

W zależności od wielkości kąta zwilżania θ można wyróżnić kilka szczególnych wartości pracy adhezji W_A [64]:

- $\theta = 0 \rightarrow W_A = 2\gamma_L = W_C$, wówczas praca adhezji równa się pracy kohezji cieczy W_C ;
- $\theta > 0 \rightarrow W_A < 2\gamma_L$;

- $0 < \theta < 90^\circ \rightarrow 2\gamma_L < W_A \leq \gamma_L$;
- $\theta > 90^\circ \rightarrow W_A < \gamma_L$;
- $\theta = 180^\circ \rightarrow W_A = 0$, co oznacza, że pomiędzy ciałem stałym a cieczą nie ma adhezji.

Wartość pracy rozpyływania W_S dla układu, w którym kropelka cieczy nie rozpyływa się całkowicie po powierzchni, ale tworzy określony kąt zwilżania można obliczyć z następującej zależności:

$$W_S = \gamma_L(\cos\theta - 1) \quad (14)$$

3. BADANIA EKSPERYMENTALNE ZWILŻALNOŚCI POWIERZCHNI WYBRANYCH POLIMERÓW PRZED I PO DZIAŁANIU PLAZMY

3.1. AKTYWACJA POLIMERÓW PLAZMĄ

Na wstępie płytki polimerowe o wymiarach 2x3 cm myto w roztworze detergentu, następnie w roztworze metanol/woda (1:1) oraz wodzie destylowanej w kąpeli ultradźwiękowej. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C płytki przechowywano w eksykatorze. Do modyfikacji powierzchni polimerów wykorzystano generator plazmy niskociśnieniowej o mocy RF 40 kHz firmy Diener Electronic Tetra-30-LF-PC (Niemcy). Polimerowe płytki umieszczano na stalowej dziurkowanej płycie w komorze generatora. Przez komorę przepuszczano powietrze lub tlen i argon z prędkością 2 cm³/min do osiągnięcia ciśnienia 0,2 mbara. W celu usunięcia gazowych produktów zgromadzonych w komorze przepuszczano powietrze i wyrównywano ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego, co umożliwiała otwarcie komory pomiarowej. Plazmę wytwarzano przy mocy 400 W w atmosferze powietrza, w czasie 25, 90 i 180 s (PMMA i PEEK) 25, 60 i 180 s (POM), 10, 30 i 60 s (PA6G) oraz w tlenie i argonie w czasie 60 i 300 s (PC i PP). Na tak przygotowanych płytkach mierzono wstępujące i cofające kąty zwilżania cieczy metodą osadzonej kropli.

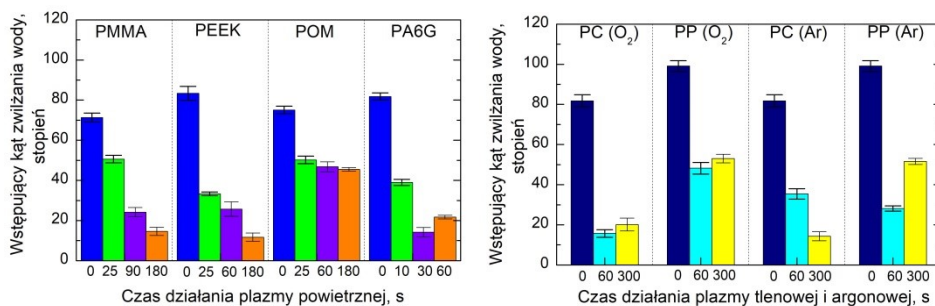
3.2. POMIARY KĄTÓW ZWILŻANIA CIECZY NA POWIERZCHNI POLIMERÓW

Pomiary kątów zwilżania cieczy metodą osadzonej kropli przeprowadzono stosując aparat GBX Digidrop (Francja) w temperaturze 20±1°C i w atmosferze obojętnego gazu (azotu), co umożliwiło utrzymanie stałej wilgotności (50%) w komorze pomiarowej. Wykonano trzy niezależne serie pomiarowe dla każdego układu i na każdej powierzchni zmierzono kąty dla 5 kropeł badanej cieczy. Na stoliku w komorze aparatu GBX umieszczano płytkę polimeru, a w specjalnym statywie sterowanym automatycznie mocowano strzykawkę z wodą, formamidem

lub dijdometanem. Na powierzchni płytki stawiano kropelkę cieczy o objętości 6 μl i mierzono wstępujący kąt zwilżania z obu jej stron. Następnie z kropelki odciągano 2 μl objętości cieczy i mierzono cofający kąt zwilżania. Pomiar wykonano z wykorzystaniem trybu Manual Mode 1.

4. ZMIANY ZWILŻALNOŚCI I ADHEZJI WODY DO POWIERZCHNI POLIMERÓW PO DZIAŁANIU PLAZMY

Jak dyskutowano powyżej, w celu zwiększenia zwilżalności i przyczepności do powierzchni polimerów wykorzystuje się plazmę niskotemperaturową generowaną w różnych gazach. Efekt działania plazmy powietrznej na PMMA, PEEK, POM, PA6G oraz plazmy O_2 i Ar na PC i PP w różnym czasie określano przez pomiar kątów zwilżania wody oraz obliczone na ich podstawie wartości pracy adhezji (Równanie 11) i pracy rozplływania wody (Równanie 14). Na Rysunku 1 zamieszczono zmiany wstępujących kątów zwilżania wody na powierzchni próbek PMMA, PEEK, POM, PA6G, które poddawano działaniu plazmy powietrznej oraz na płytkach PC i PP po ich ekspozycji w plazmie O_2 i Ar.



Rysunek 1. Wstępujące kąty zwilżania wody na powierzchni PMMA, PEEK, POM i PA6G przed i po działaniu plazmy powietrznej oraz na powierzchni PC i PP przed i po działaniu plazmy tlenowej i argonowej po różnym czasie jej działania

Figure 1. Advancing water contact angles on PMMA, PEEK, POM and PA6G surfaces before and after plasma treatment and on PC and PP surfaces before and after oxygen and argon plasma treatment at different exposure time

Wśród badanych polimerów najbardziej hydrofobową powierzchnię posiada PP, natomiast najmniej (najbardziej polarną) PMMA (Rysunek 1). W związku z tym najlepiej zwilżalna wodą jest powierzchnia PMMA ($\theta_a = 71,3 \pm 2,2^\circ$), natomiast najslabiej PP ($\theta_a = 99,1 \pm 2,7^\circ$), co odzwierciedla się w wartościach pracy adhezji polimer/woda, która dla PMMA jest ok. 1,6 razy większa niż PP (Rysunek 4). Polipropylen jest węglowodorowym polimerem termoplastycznym, którego

swobodna energia powierzchniowa wynika głównie z oddziaływań o charakterze dyspersyjnym ($\gamma_S^d=34,8 \text{ mJ/m}^2$) i niewielkich oddziaływań polarnych ($\gamma_S^p=0,7 \text{ mJ/m}^2$), natomiast γ_S PMMA jest wyższa i wynosi $40,6 \text{ mJ/m}^2$ ($\gamma_S^{LW}=39,2$; $\gamma_S^- =12,2$; $\gamma_S^+ =0,06 \text{ mJ/m}^2$).

Ekspozycja badanych polimerów w plazmie generowanej w różnych gazach (powietrze, tlen, argon) prowadzi do obniżenia kątów zwilżania wody (podobnie jak i diiodometanu i formamidu nie prezentowanych w tej pracy [17–19]) wraz ze wzrostem czasu działania plazmy, co świadczy o wzroście hydrofilowego charakteru badanych powierzchni. Największe zmiany po działaniu plazmy powietrznej zaobserwowano dla PEEK, natomiast najmniejsze dla POM. Kąty zwilżania wody na płytkach PEEK-25, PEEK-60 i PEEK-180 zmalały bowiem odpowiednio o $50,1^\circ$, $57,7^\circ$ i $71,7^\circ$, natomiast POM-25, POM-60 i POM-180 o $24,9^\circ$, $28,3^\circ$ i $29,6^\circ$. Bardziej podatny na działanie plazmy O_2 i Ar okazał się PC niż PP.

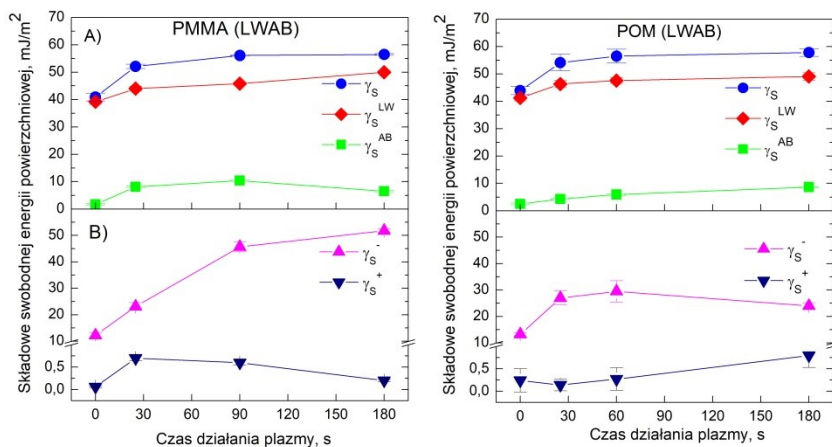
Bez względu na rodzaj stosowanej plazmy inni autorzy po modyfikacji plazmą uzyskali podobny trend zmian zwilżalności PMMA [8, 42, 65–69], PEEK [70–72], POM [73], PA6 [74], PC [75, 76], PP [77, 78]. Kamińska i in. [68] badały wpływ niskociśnieniowej plazmy powietrznej na zwilżalność i swobodną energię powierzchniową kilku polimerów: PE, PP, PET oraz polimetakrylanu metylu (PMMA). Z ich badań wynika, że aktywacja badanych powierzchni plazmą powietrzną wpływa na obniżenie kątów zwilżania wody, formamidu i diiodometanu oraz wzrost swobodnej energii powierzchniowej, wynikający głównie ze wzrostu oddziaływań o charakterze polarnym. Większe zmiany właściwości powierzchniowych zaobserwowano w przypadku polarnych polimerów (PET i PMMA) niż apolarnych (PE i PP) [68].

Potwierdzeniem zmian właściwości hydrofobowo-hydrofilowych modyfikowanych plazmą powierzchni badanych przez nas polimerów były widma FTIR-ATR, na podstawie których stwierdzono, że skład chemiczny warstwy powierzchniowej po działaniu plazmy zmienia się, o czym świadczyła większa intensywność pasm przypisanych grupom zawierającym tlen [17–19].

Bardziej dokładne informacje dotyczące ilości poszczególnych ugrupowań w warstwie powierzchniowej po działaniu plazmy można uzyskać wykorzystując spektroskopię fotoelektronów z zakresie promieniowania X (XPS). Upadhyay i in. [70] na podstawie analizy widm C1s i O1s stwierdzili, że po działaniu plazmy powietrznej na powierzchni PMMA następuje obniżenie ilości grup alkilowych C_xH_y , przy jednoczesnym wzroście połączeń C–CO, C–O–CO i O–C=O. Stosunek C–O–CO/ C_xH_y i O–C=O/ C_xH_y sukcesywnie wzrastał do momentu nasycenia wraz ze wzrostem energii plazmy (J/cm^2).

Z naszych badań wynika [18], że po działaniu plazmy powietrznej w czasie 180s na próbkę PEEK zawartość atomów węgla zmalała z 84 do 65,6%, natomiast tlenu wzrosła z 13,8 do 27,8%, co oznacza, że stosunek ilości atomów tlenu do węgla (C/O) wzrósł ok. 2,5 razy (z 0,169 do 0,424) w wyniku wzrostu ilości polarnych ugrupowań zawierających tlen. Porównując widmo C1s powierzchni PEEK i PEEK-180 stwierdzono, że w wyniku działania plazmy stężenie powierzchniowe grup C–C/H (284,7 eV) zmalało z 75,5% do 61,9%, podczas gdy grup C–O (286,3 eV) wzrosło z 17,3% do 22%. Ponadto zaobserwowano również wzrost ilości grup C=O (287,5 eV) oraz COO– i N–C=O (288,9 eV), odpowiednio z 3,1% do 4,6% oraz z 0,9% to 7,6%, co wyraźnie świadczy o procesie utleniania oraz wprowadzania azotu (wzrost ilości azotu do 2,4%) oraz wzroście ilości ugrupowań węgiel-tlen i węgiel-azot, co z kolei wpływa na wzrost polarności powierzchni. To z kolei znajduje odzwierciedlenie w niższych kątach zwilżania oraz wzroście swobodnej energii powierzchniowej PEEK, a w szczególności składowej polarnej [17].

Na przykładzie dwóch polimerów PMMA i POM przedstawiono efekt działania plazmy powietrznej na zmiany swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonych w oparciu o podejście van Ossa i in. (LWAB) [11–13] oraz Chibowskiego (CAH) [14–16].



Rysunek 2. Składowe i całkowita swobodna energia powierzchniowa PMMA i POM przed i po modyfikacji plazmą powietrzną (wyznaczone z podejścia LWAB)

Figure 2. Surface free energy and its components of PMMA and POM before and after air plasma treatment (determined from LWAB approach)

Dla PMMA i POM oraz pozostałych badanych układów oddziaływania apolarne (dyspersyjne) pozostają na relatywnie stałym poziomie niezależnie od czasu modyfikacji i rodzaju plazmy, natomiast wzrost polarności modyfikowanych

powierzchni wraz z długością czasu ekspozycji w plazmie spowodowany był wzrostem parametru elektrono-donorowego γ_S^- swobodnej energii powierzchniowej, który wynika z obecności polarnych grup oddziałujących mostkami wodorowymi (Rysunek 2).

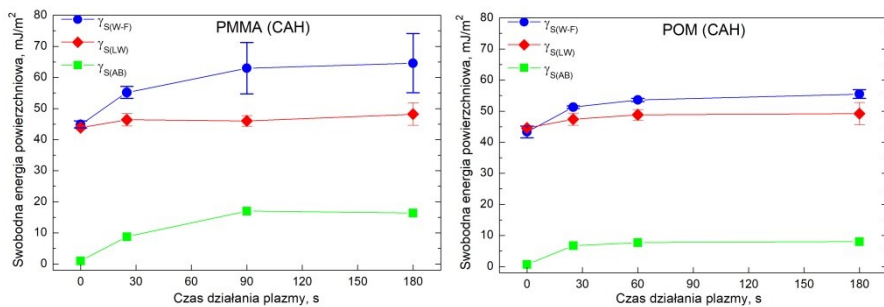
Jak już wspomniano stosując model oparty na histerezie kąta zwilżania wyznacza się całkowitą pozorną (ang. *apparent*) swobodną energię powierzchniową, która zależy od rodzaju cieczy stosowanej do jej wyznaczenia, tzn. od rodzaju i wielkości oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz. Całkowita swobodna energia powierzchniowa wyznaczona z histerezy kąta zwilżania wody i formamidu obejmuje zarówno oddziaływania apolarne jak i polarne (kwasowo-zasadowe $\gamma_{S(AB)}$), natomiast z histerezy kąta dijudometanu – tylko oddziaływania o charakterze apolarnym, które korelują z oddziaływaniami Lifshitz-van der Waalsa ($\gamma_{S(LW)} = \gamma_{S(DM)}$).

$$\gamma_S = \gamma_{S(LW)} + \gamma_{S(AB)} \quad (15)$$

Na tej podstawie z wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej γ_S wyznaczonej z podejścia CAH dla cieczy o różnych właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych można wyznaczyć udział oddziaływań polarnych kwasowo-zasadowych $\gamma_{S(AB)}$ z zależności:

$$\gamma_{S(AB)} = \gamma_S - \gamma_{S(LW)} \quad (16)$$

Na Rysunku 3 zamieszczono średnie wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej PMMA i POM wyznaczone z histerezy kątów zwilżania wody i formamidu $\gamma_{S(W-F)}$, która jest wielkością addytywną odzwierciedlającą oddziaływania apolarne, $\gamma_{S(LW)}$ oraz polarne (kwasowo-zasadowe) $\gamma_{S(AB)}$.

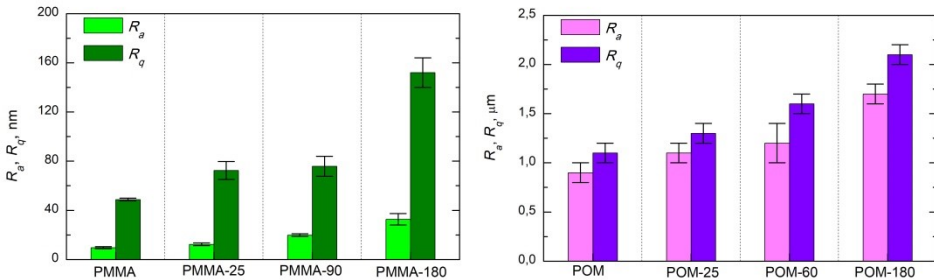


Rysunek 3. Całkowita swobodna energia powierzchniowa PMMA i POM przed i po modyfikacji plazmą powietrzną, którą wyznaczono z histerezy kątów zwilżania (CAH) wody i formamidu (W-F) oraz składowe tej energii wynikające z oddziaływań apolarnych (LW) i polarnych (AB)

Figure 3. Total surface free energy of PMMA and POM before and after air plasma treatment, determined from CAH approach of water and formamide (W-F) and apolar part of total surface free energy (LW) and polar total part of surface free energy (AB)

Porównując dane z Rysunku 2 i 3 widać, że przebieg zmian $\gamma_{S(LW)}$ i $\gamma_{S(AB)}$ (podejście CAH) oraz γ_S^{LW} i γ_S^{AB} (podejście LWAB) w funkcji czasu działania plazmy jest podobny. Jest to cenna informacja, ponieważ stosując podejście CAH na podstawie całkowitej swobodnej energii wyznaczonej z histerezy kąta zwilżania cieczy o różnej polarności można wyznaczyć udział oddziaływań o charakterze apolarnym i polarnym w swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego.

W celu uzyskania informacji o strukturze powierzchni badanych polimerów po działaniu plazmy wykonano odwzorowania ich powierzchni z wykorzystaniem profilometru optycznego Contour GT. Topografię powierzchni określono w sposób ilościowy za pomocą parametrów amplitudowych szorstkości. Na Rysunku 4 przedstawiono przykładowe zmiany średniej szorstkości R_a i średniego odchylenia kwadratowego R_q powierzchni PMMA i POM przed i po działaniu plazmy powietrznej.

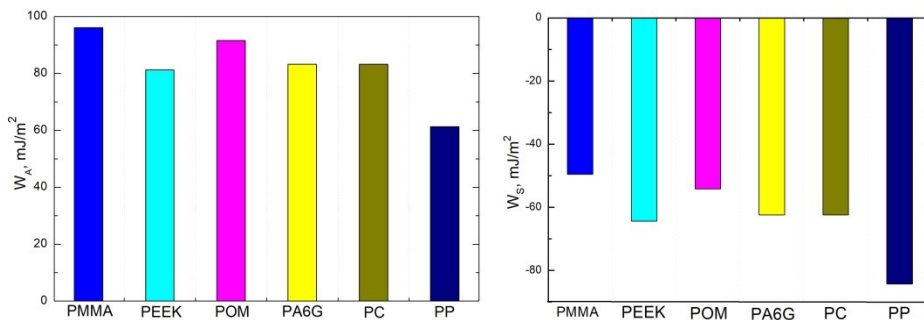


Rysunek 4. Parametry szorstkości powierzchni PMMA i POM przed i po modyfikacji plazmą powietrzną: średnia szorstkość R_a i średnie odchylenie kwadratowe R_q

Figure 4. Surface roughness parameters of PMMA and POM before and after the air plasma treatment: average roughness R_a and square mean of the surface roughness R_q

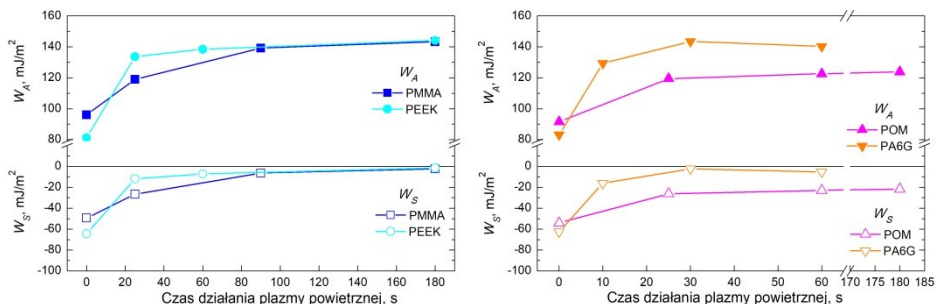
Analiza tych parametrów amplitudowych szorstkości powierzchni wskazuje, że aktywacja PMMA i POM (podobnie jak pozostałych polimerów z wyjątkiem PA6G) w plazmie powietrznej skutkuje wyraźnym wzrostem nierówności, tym większym im dłuższy czas jej działania.

Efekt działania plazmy na badane polimery określono dalej poprzez obliczone wartości pracy adhezji W_A i pracy rozpylania wody W_S na zmodyfikowanych plazmą powierzchniach badanych polimerów w porównaniu do wartości tych prac na nieaktywowanych próbkach. Na Rysunku 5 przedstawiono pracę adhezji i rozpylania wody na powierzchni badanych polimerów przed aktywacją plazmą, natomiast na Rysunkach 6 i 7 zmiany W_A i W_S wody dla wszystkich badanych układów w funkcji czasu działania plazmy generowanej w powietrzu, tlenie lub argonie.



Rysunek 5. Praca adhezji i praca rozpylania wody na powierzchni badanych polimerów
Figure 5. The work of water adhesion and work of spreading on the studied polymers

Bez względu na rodzaj plazmy w każdym przypadku uzyskano znaczący wzrost pracy adhezji wody do powierzchni modyfikowanych polimerów. Wszystkie wartości W_A są mniejsze niż praca kohezji wody, która wynosi $W_C = 2\gamma_L = 2 \cdot 72,8 = 145,6$ mJ/m². Dla PMMA-180, PEEK-180, PA6G-30, PC-60(O₂), PC-300(Ar) wartość W_A jest bardzo zbliżona do wartości W_C , co oznacza, że woda bardzo dobrze zwilża zmodyfikowane powierzchnie tych próbek.

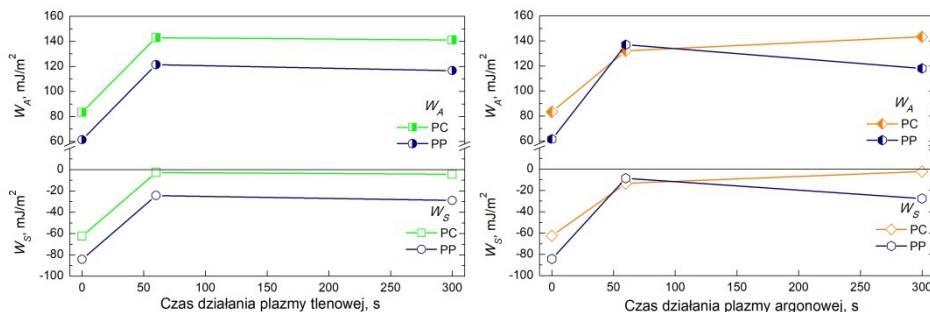


Rysunek 6. Zmiany pracy adhezji i rozpylania wody na powierzchni PMMA, PEEK, POM i PA6G przed i po ich modyfikacji plazmą powietrzną

Figure 6. Changes of the work of water adhesion and work of water spreading on the surface of PMMA, PEEK, POM and PA6G before and after their modification with air plasma

W przeciwieństwie do pracy adhezji, której wartości są dodatnie, praca rozpylania jest ujemna co oznacza, że woda nie rozpyla się całkowicie, lecz na powierzchni tworzy kropelkę. Największej pracy adhezji odpowiada najbardziej zbliżona do zera ujemna wartość pracy rozpylania (Rysunki 6 i 7). Dla większości układów ekspozycja próbek w plazmie w czasie 25 s lub 60 s jest wystarczająca do uzyskania dobrej adhezji na granicy faz ciało stałe-ciecz w wyniku powstania

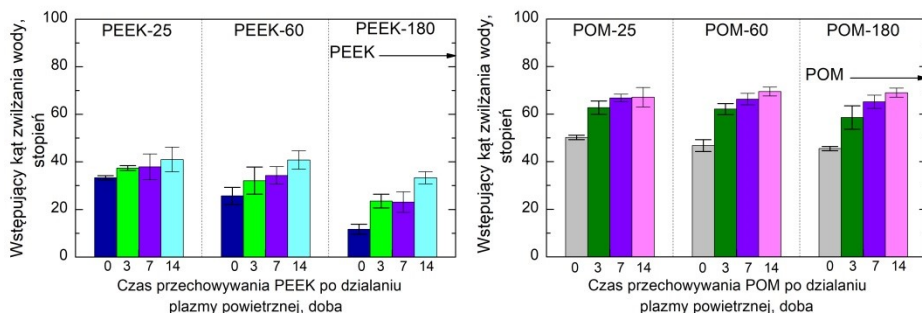
warstwek powierzchniowych z reaktywnymi grupami funkcyjnymi o charakterze polarnym lub rodników na powierzchni polimeru.



Rysunek 7. Zmiany pracy adhezji i pracy rozpylania wody na powierzchni PC i PP przed i po ich modyfikacji plazmą tlenową i argonową

Figure 7. Changes of the work of water adhesion and work of water spreading on the surface of PC and PP before and after their modification with oxygen and argon plasma

Z doniesień literaturowych, jak już wspomniano, wynika, że efekt modyfikacji warstwy powierzchniowej polimerów plazmą nie jest trwały i zanika lub znacznie maleje w trakcie ich przechowywania [79, 80]. Kolejne badania dotyczyły więc określenia zwilżalności powierzchni PEEK i POM po 3, 7 i 14 dniach od momentu ich ekspozycji w plazmie powietrznej, co zobrazowano na Rysunku 8.

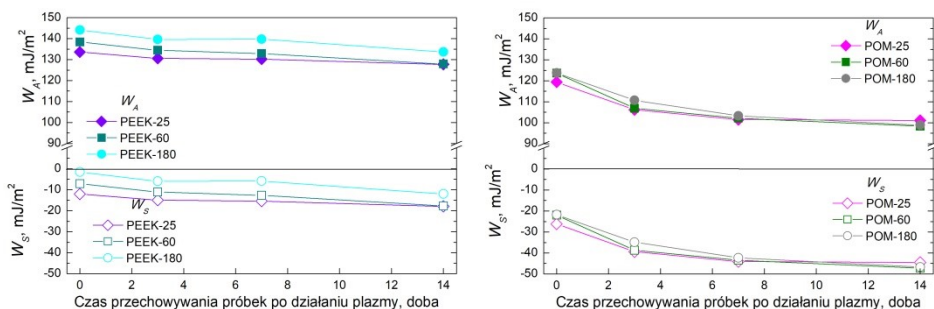


Rysunek 8. Wstępujący kąt zwilżania wody na powierzchni PEEK i POM modyfikowanych plazmą powietrzną podczas ich przechowywania (3, 7 i 14 dni)

Figure 8. Advancing contact angle of water on air plasma modified PEEK and POM during storage

Z analizy kątów zwilżania wody na powierzchni PEEK i POM aktywowanych plazmą wynika, że zmianie ulegają oddziaływania na granicy faz ciało stałe-ciecz, w wyniku reorganizacji niestabilnej warstewki powierzchniowej lub/i przemiesz-

czania się łańcuchów polimerowych z objętości próbki na powierzchnię polimeru lub odwrotnie [18, 81–87]. Część polarnych ugrupowań ulega przemianie w bardziej stabilne formy co prowadzi do wzrostu hydrofobowego charakteru i uwidacznia się w zmianach kątów zwilżania wody i innych cieczy stosowanych do pomiarów kątów zwilżania [18]. W czasie 14 dni przechowywania próbek PEEK i POM modyfikowanych plazmą powietrzną zaobserwowano wzrost kątów zwilżania wody, szczególnie widoczny na płycie PEEK-180. Wstępujący kąt zwilżania wody wzrósł z $11,7 \pm 2,1^\circ$ do $33,3 \pm 2,6^\circ$, co wskazuje, że powierzchnia PEEK stała się bardziej hydrofobowa. W przypadku POM największy wzrost kąta zwilżania występuje w ciągu trzech pierwszych dni od chwili modyfikacji powierzchni plazmą. Dla próbki POM-25 i POM-60 kąt zwilżania wody po 3 dniach wzrósł odpowiednio o $12,5^\circ$ i $15,3^\circ$, a po 14 dniach o $16,9^\circ$ i $22,7^\circ$. W przeciwieństwie do PEEK, właściwości powierzchniowe próbek POM modyfikowanych plazmą powietrzną po 14 dniach w znacznej mierze powróciły do stanu początkowego, biorąc pod uwagę zwilżalność polimeru przez wodę ($\theta_a = 69,5 \pm 1,9^\circ$).



Rysunek 9. Zmiany pracy adhezji i pracy rozplývania wody na powierzchni PEEK i POM modyfikowanych plazmą powietrzną podczas ich przechowywania (3, 7 i 14 dni)

Figure 9. Changes of the work of adhesion and work of water spreading on the surface of PEEK and POM modified with air plasma during their storage (3, 7 and 14 days)

Na Rysunku 9 przedstawiono zmiany pracy adhezji i pracy rozplývania wody na PEEK i POM po upływie 3, 7 i 14 dni od chwili ich aktywacji plazmą powietrzną. W obu przypadkach zaobserwowano obniżenie wartości W_A i W_S wody w czasie przechowywania próbek. Otrzymane wartości tych prac dla POM-25, POM-60 i POM-180 w funkcji czasu

starzenia są bardzo zbliżone, co wynika z faktu, że zwilżalność tych próbek bezpośrednio po działaniu plazmą nieznacznie zmienia się ze wzrostem czasu ekspozycji. W przypadku PEEK proces odtwarzania właściwości powierzchniowych jest wolniejszy niż POM, stąd mniejsze zmiany W_A i W_S w czasie starzenia próbek.

UWAGI KOŃCOWE

W pracy omówiono wyniki badań zmian zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej wybranych polimerów po działaniu plazmy generowanej w powietrzu (PMMA, PEEK, PA6G, POM) oraz tlenie i argonie (PC, PP) w różnym czasie. Wielkości te określono na podstawie pomiarów wstępujących i cofających kątów zwilżania cieczy o różnej polarności. Efekt działania plazmy na badane polimery określono również na podstawie obliczonych wartości termodynamicznej pracy adhezji W_A i pracy rozpylania W_S wody w odniesieniu do wartości tych prac na nieaktywowanych próbkach. Stwierdzono, że traktowanie polimerów plazmą prowadzi do wzrostu ich zwilżalności, o czym świadczą niższe wartości kątów zwilżania cieczy testowych na powierzchniach modyfikowanych. Największe zmiany kątów zwilżania zaobserwowano dla cieczy polarnych (wody i formamidu), co wskazuje na wzrost hydrofilowości powierzchni po działaniu plazmy w wyniku wzrostu oddziaływań polarnych ($\gamma_{S(AB)}$ – model CAH i γ_S^{AB} – podejście LWAB) związanych z wprowadzeniem podczas procesu działania plazmy ugrupowań zawierających tlen. Wzrost polarności modyfikowanych powierzchni wraz z długością czasu ekspozycji w plazmie spowodowany jest wzrostem oddziaływań elektrono-donorowych γ_S^- , który wynika z obecności polarnych grup oddziaływających mostkami wodorowymi. Dla większości badanych układów oddziaływania apolarne (dyspersyjne) pozostają natomiast na relatywnie stałym poziomie niezależnie od czasu modyfikacji i rodzaju plazmy.

Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów polimerowych wyznaczone z trzech różnych podejść do oddziaływań międzyfazowych (LWAB, O-W i CAH) na podstawie wstępujących lub wstępujących i cofających kątów zwilżania cieczy o różnej polarności, są zbliżone, jednak wartości energii są pozorne (ang. apparent), ponieważ zależą od rodzaju cieczy stosowanych do ich wyznaczenia.

Na podkreślenie zasługuje możliwość zastosowania podejścia wykorzystującego histerezę kąta zwilżania (CAH) cieczy różniących się polarnością do wyznaczenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej, a następnie określenia udziału oddziaływań apolarnych ($\gamma_{S(LW)}$) i polarnych ($\gamma_{S(AB)}$) w tej energii. Wcześniej takie udziały określano wyłącznie na podstawie składowych γ_S^{LW} i γ_S^{AB} oraz γ_S^d i γ_S^p swobod-

nej energii powierzchniowej wyznaczone z wstępujących kątów zwilżania cieczy testowych z podejścia LWAB i O-W.

Z analizy parametrów szorstkości oraz obrazów otrzymanych z profilometru optycznego (nieprezentowanych w tym opracowaniu) wynika, że modyfikacja plazmą, z wyjątkiem poliamidu PA6G, prowadzi do wzrostu szorstkości powierzchni polimerowych, a największe zmiany obserwowano zwykle na powierzchniach najdłuższej poddanych działaniu plazmy. Wzrost polarności i szorstkości powierzchni po działaniu plazmy (w porównaniu do powierzchni niemodyfikowanych) wpływa na poprawę zwilżalności w wyniku wnikania cieczy w powstałe nierówności, co znajduje odzwierciedlenie w niższych wartościach kątów zwilżania i wyższych wartościach pozornej swobodnej energii powierzchniowej. W takim przypadku należy wziąć pod uwagę zmianę mechanizmu zwilżania powierzchni molekularnie gładkiej (równanie Younga) na zwilżanie powierzchni chropowatej (zależność Wenzel'a).

Na podstawie wyników otrzymanych z wykorzystaniem techniki XPS stwierdzono, że ekspozycja powierzchni PEEK w plazmie prowadzi do zwiększenia zawartości atomów tlenu oraz obniżenia ilości atomów węgla w warstwie powierzchniowej, co w konsekwencji przekłada się na poprawę zwilżalności powierzchni.

Wykorzystanie plazmy niskotemperaturowej do modyfikacji powierzchni polimerowych prowadzi do wzmocnienia adhezji na granicy faz ciało stałe-ciecz, przez co mogą tworzyć się trwalsze połączenia z innymi polimerami lub metalami. Z analizy pracy adhezji wody W_A wynika, że po działaniu plazmą wzrasta jej wartość, która zależy od rodzaju polimeru i jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowych oraz rodzaju i czasu działania plazmy.

Dla wszystkich badanych układów bezwzględna wartość ujemnej pracy rozpylania wody ($W_S = W_A - W_C$) maleje po działaniu plazmy, a dla próbek niektórych układów jest w pobliżu zera, co świadczy, że oddziaływania na granicy faz ciało stałe-woda są zbliżone do pracy kohezji wody ($W_C = 145,6 \text{ mJ/m}^2$).

Mając na uwadze aspekt praktyczny, można wnioskować, że dla większości badanych polimerów do uzyskania zadowalającej adhezji wystarczy ich modyfikacja plazmą w czasie od 25 do 60 s.

Przechowywanie polimerów modyfikowanych plazmą (PEEK i POM) powoduje powolny powrót warstwy powierzchniowej do stanu wyjściowego i wzrost właściwości hydrofobowych, co świadczy, że efekt działania plazmy nie jest trwały. W czasie 14 dni starzenia próbek zaobserwowano wzrost kątów zwilżania cieczy testowych oraz obniżanie swobodnej energii powierzchniowej. Przyczyną takich zmian jest reorganizacja warstwy powierzchniowej polimerów w wyniku reorientacji ugrupowań oraz ich reakcji z zanieczyszczeniami atmosferycznymi, co prowadzi do obniżenia zawartości polarnych grup funkcyjnych. Oczywiście jest, że zabezpieczenie mody-

fikowanej plazmą powierzchni przed jej starzeniem poprzez pokrycie jej warstwą jakiejś substancji nie wchodzi w rachubę, ponieważ zmieniliby to jej właściwości zarówno chemiczne jak i fizyczne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Proniewicz, *Polimery – Open AGH e-podręczniki*, <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/openagh-download.php?name=Polimery&type=pdf> (04.05.2021)
- [2] H.R. Allcock, *Introduction to Material Chemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
- [3] <https://www.green-projects.pl/zanieczyszczenie-plastikiem-globalny-problem/> (08.03.2021)
- [4] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1993, **7**, 1091.
- [5] C. Wang, J.R. Chen, R. Li, *Appl. Surf. Sci.* 2008, **254**, 2882.
- [6] K.M. Baumgartner, J. Schneider, A. Schulz, J. Feichtinger, M. Walker, *Surf. Coat. Technol.* 2001, **142**, 501.
- [7] B. Gupta, J. Hilborn, Ch. Hollenstein, C.J.G. Plummer, R. Houriet, N. Xanthopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1083.
- [8] A. Vesel, M. Mozetic, *Vacuum* 2012, **86**, 634.
- [9] D. Rymuszka, *Wpływ plazmy niskotemperaturowej na właściwości powierzchniowe wybranych ciał stałych*, praca doktorska, UMCS, Lublin 2018.
- [10] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
- [11] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **111**, 378.
- [12] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *Langmuir* 1988, **4**, 884.
- [13] C.J. van Oss, *Colloids Surf. A* 1993, **78**, 1.
- [14] E. Chibowski, In: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (Ed.), VSP, Utrecht, 2002, 265.
- [15] E. Chibowski, R. Perea-Carpio, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, **98**, 245.
- [16] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, **103**, 149.
- [17] D. Rymuszka, K. Terpiłowski, L. Hołysz, E. Chibowski, *Annales UMCS, Chemia* 2015, **70**, 65.
- [18] D. Rymuszka, K. Terpiłowski, P. Borowski, L. Hołysz, *Polym. Int.* 2016, **65**, 827.
- [19] K. Terpiłowski, D. Rymuszka, L. Hołysz, E. Chibowski, *Proceedings of 8th International Conference MMT–2014*, Ed. M. Zinigrad, Ariel University 2014, **4**, 155.
- [20] E. Pawelec, *Diagnostyka plazmy niskotemperaturowej metodami spektroskopii optycznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego, 2014.
- [21] A. Piel, *Plasma Physics. An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. Springer International Publishing AG, 2017, **2**, 29.
- [22] I. Langmuir, *Proc. Natl Acad. Sci.* 1928, **14**, 627.
- [23] M.R. Wertheimer, H.R. Thomas, M.J. Perri, J.E. Klemberg-Sapicha, L. Martinu, *Pure Appl. Chem.* 1996, **68**, 1047.
- [24] H.D. Stryczewska, *Elektryka* 2011, **1(272)**, 41.
- [25] J. Tyczkowski, *Cienkie warstwy polimerów plazmowych*. WNT, Warszawa 1990.
- [26] J. Szałatkiewicz, *Pomiary Automatyka Robotyka* 2010, **3**, 9.
- [27] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.* 1996, **24**, 1.
- [28] C. Lee, R. Gopalakrishnan, K. Nyunt, A. Wong, R.C.E. Tan, J.W.L. Ong, *Microelectron. Reliab.* 1999, **39**, 97.
- [29] V. Scholtz, J. Julák, V. Kříha, J. Mosinger, *Prague Medical Rep.* 2007, **108**, 115.
- [30] E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, F. Gallo, D. Garcia, R. Simão, A.C. Habert, *Mater. Res.* 2002, **5**, 37.

- [31] Plasma Surface Technology, <https://pdf.directindustry.com/pdf/diener-electronic/plasma-surface-technology/50802-679748.html> (24.03.20210).
- [32] E. Abdel-Fattah, *Coatings* 2019, **9**, 228.
- [33] P. K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang, *Mater. Sci. Eng.* 2002, **R36**, 143.
- [34] F. Huang, Q. Wei, X. Wang, W. Xu, *Polym. Test.* 2006, **25**, 22.
- [35] N. Gomathi, C. Eswaraiyah, S. Neogi, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **114**, 1557.
- [36] Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.* 1998, **137**, 1.
- [37] C.Z. Liu, N.M.D. Brown, B.J. Meenan, *Surf. Coat. Technol.* 2006, **201**, 2341.
- [38] C. Z. Liu, B.J. Meenan, *J. Bionic Eng.* 2008, **5**, 204.
- [39] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nucl. Instrum. Methods B* 2003, **208**, 281.
- [40] M.C. Coen, R. Lehmann, P. Groening, L. Schlapbach, *Appl. Surf. Sci.* 2003, **207**, 276.
- [41] R.V. Dabhade, D.S. Bodas, S.A. Gangal, *Mater. Lett.* 2005, **59**, 2903.
- [42] V. Jokinen, P. Suvanto, S. Fransisila, *Biomicrofluids* 2012, **6**, 016501.
- [43] K.Y. Law, H. Zhao, *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*, Springer International Publishing, AG Switzerland, 2016.
- [44] K.N. Prabhu, P. Fernandes, G. Kumar, *Mater. Des.* 2009, **2**, 297.
- [45] X. Zhao, M.J. Blunta, J.J. Yao, *Pet. Sci. Technol. Eng.* 2010, **71**, 169.
- [46] A. Baldan, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2012, **38**, 95.
- [47] M. Sakai, T. Yanagisawa, A. Nakajima, Y. Kameshima, K. Okada, *Langmuir* 2009, **25**, 13.
- [48] Y. Son, C. Kim, D.H. Yang, D.J. Ahn, *Langmuir* 2008, **24**, 2900.
- [49] J. Perelaer, C.E. Hendriks, A.W.M. de Laat, U.S. Schubert, *Nanotechnology* 2009, **20**, 165303.
- [50] P. Somasundaran, L. Zhang, *J. Pet. Sci. Eng.* 2006, **52**, 198.
- [51] K.N. Prabhu, P. Fernandes, G. Kumar, *Mater. Des.* 2009, **30**, 297.
- [52] Z. Pawlak, Z.A. Figaszewski, A. Gadomski, W. Urbaniak, A. Oloyede, *Tribol. Int.* 2010, **43**, 1719.
- [53] Z. Pawlak, W. Urbaniak, A. Oloyede, *Wear* 2011, **271**, 1745.
- [54] Y. Yuan, T.R. Lee, in: *Bracco Surface Science Techniques*. Springer-Verlag, 2013, **1**, 3.
- [55] P.G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* 1985, **57**, 827.
- [56] L.J.M. Schlangen, L.K. Koopal, M. Stuart, J. Lyklema, *Colloids Surf.* 1994, **89**, 157.
- [57] L.K. Koopal, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012, **179–182**, 29.
- [58] J. Drelich, A. Marmur, *Surf. Innovations* 2014, **2**, 211.
- [59] J. Drelich, E. Chibowski, *Langmuir* 2010, **26**, 18621.
- [60] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1805, **95**, 65.
- [61] M.E.R. Shanan, *Rubber World* 1991, **205**, 28.
- [62] J. Ościk, *Adsorpcja*. PWN, Warszawa, 1979.
- [63] A.W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition, Wiley, New York, 1997.
- [64] E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szcześ, in: *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*, K. Mittal, F.M. Etzler (Eds.), New York, 2017.
- [65] Ch. Liu, N.Y. Cui, S. Osbeck, H. Liang, *Appl. Surf. Sci.* 2012, **259**, 840.
- [66] J. Chai, F. Lu, B. Li, D.Y. Kwok, *Langmuir* 2004, **20**, 10919.
- [67] K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, C. Cardinaud, *Langmuir* 2009, **25**, 11748.
- [68] A. Kamińska, H. Kaczmarek, J. Kowalonek, *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1915.
- [69] F. Rezaei, M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014, **47**, 085401.
- [70] D.J. Upadhyay, N-Y. Cui, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 33.
- [71] N. Inagaki, S. Tasaka, T. Horiuchi, R. Suyama, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 271.
- [72] S. Zhang, F. Awaja, N. James, D.R. McKenzie, A.J. Ruys, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, 2496.

- [73] K. Terpiłowski, L. Hołysz, M. Chodkowski, D.C. Guinarte, *Colloids Interfaces* 2021, **5**, 4.
<https://www.mdpi.com/journal/colloids>
- [74] C. Canal, R. Molina, E. Bertran, P. Erra, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2004, **18**, 1077.
- [75] S.M. Kang, S.G. Yoon, D.H. Yoon, *Thin Solid Films* 2008, **516**, 1405.
- [76] L. Zajickova, D.P. Subedi, V. Bursikova, K. Veltruska, *Acta Phys. Slovaca* 2003, **53**, 489.
- [77] L.I. Kravets, A.B. Gilman, M.Yu. Yablokov, V.M. Elinson, B. Mitu, G. Dinescu, *Russ. J. Electrochem.* 2013, **49**, 680.
- [78] D.J. Upadhyay, N.–Y. Cui, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, *Appl. Surf. Sci.* 2004, **229**, 352.
- [79] M. Bryjak, T. Janecki, I. Gancarz, K. Smolińska, *Membrany–teoria i praktyka* 2009, **3**, 64.
- [80] E.A. Wakelin, A.V. Kondyurin, S.G. Wise, D.R. McKenzie, M.J. Davies, M.M.M. Bilek, *Plasma Processes Polym.* 2015, **12**, 180.
- [81] T. Murakami, S. Kuroda, Z. Osawa, *J. Colloid Interface Sci.* 1998, **202**, 37.
- [82] C.C. Dupont-Gillain, Y. Adriaensen, S. Derclaye, P.G. Rouxhet, *Langmuir* 2000, **16**, 8194.
- [83] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *J. Colloid Interface Sci.* 1989, **132**, 504.
- [84] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson, *J. Colloid Interface Sci.* 1990, **137**, 11.
- [85] M.J. Owen, P.J. Smith, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1994, **8**, 1063.
- [86] A. Oláh, H. Hillborg, G.J. Vancso, *Appl. Surf. Sci.* 2005, **239**, 410.
- [87] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G. D. Smith, H.K. Yasuda, K. Wikström, *Polymer* 2000, **41**, 6851.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 marca 2021 r.

