

Slobodna površinska energija tekstila

Prof.dr.sc. **Ana Marija Grancarić**, dipl.ing.

Mr.sc. **Anita Tarbuk**, dipl.ing.

Prof.dr.sc. **Emil Chibowski***

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

*Maria Curie Sklodowska University, Department of Chemistry

Lublin, Poland

e-mail: amgranca@gttf.hr

Prispjelo 11.09.2007.

UDK 677.016:532.6

Pregled

Opisane su pojave na graničnim površinama u mokrim procesima oplemenjivanja tekstila, od kojih su najznačajnije - kvašenje, penetracija i adsorpcija. Ove se pojave događaju u kontaktu dviju površina - kapljevine (kupelji) i krutine (tekstila), čija površinska svojstva određuju jakost međudjelovanja kruto-kapljevito. Ta su međudjelovanja rezultat slobodne površinske energije tekstila i svojstva kupelji kojom se površina tekstila obrađuje. Slobodna površinska energija nekog materijala (krutine) zbroj je energetskih doprinosa pripisanih različitim površinskim interakcijama, nepolarnim Lifshitz-van der Waalsovima i polarnim kiselobaznim interakcijama. Najčešće primjenjivana metoda određivanja slobodne površinske energije direktnim mjerenjem dodirnog kuta (kuta kvašenja) ima znatnih ograničenja kada je u pitanju tekstil, dakle, heterogena, porozna i najčešće hidrofилna površina. Metoda određivanja dodirnog kuta koristi se uglavnom na vrlo glatkim, homogenim, najčešće hidrofobnim površinama, kao što su npr. polimerne folije. Problem određivanja slobodne površinske energije na heterogenim, poroznim materijalima, slabo definirane geometrije, kao što su praškasti materijali, tekstil, keramika i sl. riješio je Chibowski polazeći od modificirane Washbornove jednadžbe koja se odnosi na mjerenje kapilarnosti poroznih materijala. U ovom radu opisan je pristup određivanju slobodne površinske energije i odgovarajućih energetskih komponenata na tekstilu, koji se temelji na eksperimentima kvašenja i penetracije nekoliko vrsta otapala, polarnih i nepolarnih na uzorcima tekstila, korištenjem aparature po Chibowskom i Holyszu.

Ključne riječi: slobodna površinska energija, tekstil, kvašenje, dodirni kut, tankoslojna penetracija

1. Pojave na graničnim površinama u mokrim procesima oplemenjivanja tekstila

U tekstilnom oplemenjivanju brojni su mokri procesi u kojima tekstilni materijal može promijeniti svoj estetski izgled i postići višefunkcijska svojstva. Promjena estetskog izgleda uglavnom se postiže bojanjem i tiskom, a funkcijska svojstva predapreturom i apreturom. Ovisno o željenom učinku na tekstilu, razvijeni su brojni procesi oplemenjivanja [1,2].

Općenito, mokri proces oplemenjivanja tekstila sastoji se od jedne ili više sljedećih operacija:

- obrada (jedakomjeran nanos kupelji na tekstilni supstrat),
- fiksiranje (vezivanje sredstva za tekstilni supstrat),
- pranje (uklanjanje nefiksiranog sredstva s materijala),
- sušenje (uklanjanje otapala, najčešće vode, s materijala).

Svaki mokri proces prate fizikalno-kemijske pojave na graničnim površinama i pojave prijenosa tvari, koje su odlučujuće za krajnji učinak

obrade. Iz tih se razloga u ovom radu ističe važnost njihove uloge u konačnom učinku oplemenjivanja [2].

Tri su pojave na graničnim površinama ovdje značajne:

- kvašenje - tekstila s kupelji,
- penetracija - kupelji u tekstil,
- adsorpcija - sredstva iz kupelji na tekstilu.

Dakle, **adsorpciji** sredstava za oplemenjivanje na tekstilu prethode dvije međupovršinske pojave, odnosno dva uvjeta. To su **kvašenje** površine tekstila s kupelji za

obradu, nakon čega slijedi **penetracija** kupelji u pore tekstila gdje dolazi do adsorpcije [2-4]. Dakle, kvašenje i penetracija nisu različiti procesi, već je kvašenje uvjet za penetraciju. **Kvašenje** je dinamički proces zamjene međupovršine kruto-zrak s međupovršinom kruto-kapljevito. **Penetracija** je prijenos kapljevine u vlaknatu strukturu pređe ili plošnog tekstila. Važno je naglasiti da do penetracije kapljevine ne dolazi samo unutarnjim kapilarnim silama već i vanjskim silama, npr. nepolarnim Lifshitz-van der Waalsovim i polarnim kiselo-baznim interakcijama [3].

Pojave na graničnim površinama događaju se u međusloju pri kontaktu kapljevite i krute površine. Kada neka kapljevina dodirne krutinu, površinska svojstva kapljevine i krutine određuju jakost međudjelovanja kruto-kapljevito. Upravo ta međudjelovanja rezultat su **slobodne površinske energije tekstila i napetosti površine** kupelji kojom se površina tekstila obrađuje.

Kvašenje površine kapljevinom najčešće se opisuje **dodirnim (kontaktnim) kutom** (θ) koji tvori tangenta kapi s površinom materijala. Iz praktičnih razloga u tekstilstvu ovaj kut se često naziva **kutom kvašenja** (θ). Dobro je poznato da kvasiva površina pokazuje mali kut kvašenja jer se kap kapljevine potpuno razlije po površini, kut kvašenja je oštar i teži nuli. Kap na slabo kvasivoj površini se na razlijeva već ostaje u obliku kalote, tako da tangenta na kalotu s površinom tvori veliki kut θ [2, 4-8].

Slobodna površinska energija se izračunava iz komponenti koje predstavljaju energiju veza na površini nekog materijala. Te energetske komponente su vrlo važne, ne samo za određivanje jakosti veza, već i za kontrolu procesa u vodenim otopinama i suspenzijama (kvašenje, adhezija). Određenje svojstava površine, posebice komponenta slobodne površinske energije krutina, osnova je u razumijevanju površinskih pojava [2].

Tekstil danas ima sve širu primjenu. Stoga je neophodno poznavanje površine tekstila, posebice međupovršinskih pojava između krutine i kapljevine. Kvašenje, oplemenjivanje ili/i bojadisanje uvelike ovise o promjenama slobodne površinske energije. Premda su ti sustavi izuzetno složeni, pokazalo se da se kombinacijom adsorpcije, elektrokinetičkih i termodinamičkih svojstava tekstilnih materijala može pružiti informacija o mehanizmima pri kvašenju, oplemenjivanju i bojadisanju [1, 7-15].

Standardni pristup određivanju slobodne površinske energije krutina i komponenta slobodne površinske energije između krutine i kapljevine temelji se na eksperimentima kvašenja [16-19]. Metoda određivanja kuta kvašenja primjenjuje se za krutine, ali kao mjera za hidrofobnost materijala. Postoji niz tehnika koje se u tom smislu koriste [20]. Metoda kuta kvašenja primjenjiva je na glatkoj, hidrofobnoj površini, no postoje ozbiljna ograničenja za primjenu na tekstilu, jer je tekstil heterogen, porozan materijal koji je najčešće i hidrofilan [21-24].

1.1. Dodirni kut

Dodir krutina-kapljevina definiran je teorijom dodirnog, odnosno kontaktnog kuta kapljevine na krutoj površini. Važno je naglasiti da do ove pojave dolazi u slučajevima kada molekule kapljevine ne reaguju s površinom kapljevine već se samo *adhezijski* vežu za površinu [5, 20, 25-30].

Na sl.1 prikazane su tri moguće međupovršine – kruto-plinovito (SA), kruto-kapljevito (SL), kapljevito-plinovito (LA). Radi lakšeg razmatranja odnosa kruto-plinovito (SA) oznaka za plinovito (A - air, zrak) u daljnjem tekstu bit će izostavljena.

Termodinamika kvašenja definirana je Youngovom jednadžbom (1) [26, 31]:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA}(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

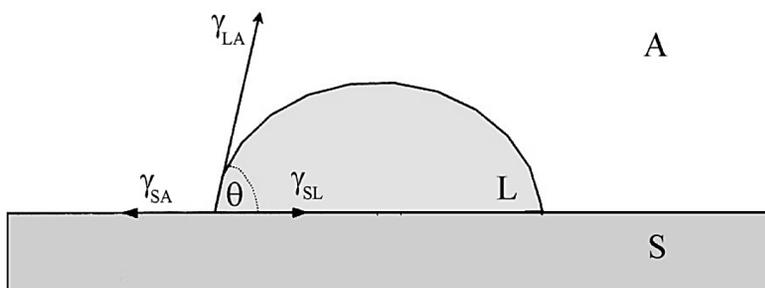
gdje su γ_{SA} , γ_{SL} i γ_{LA} napetosti opisanih međupovršina (SA), (SL) i (LA). U osnovi su to energije potrebne za stvaranje jediničnih površina SA, SL i LA, a θ je kut kvašenja.

Do razlijevanja kapi po nekoj površini doći će u slučajevima kad je:

$$\gamma_{SA} > \gamma_{SL} + \gamma_{LA}(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

Iz izraza je vidljivo da će se to ostvariti kad su površinske napetosti na graničnim površinama kapljevito-plinovito (LA) i kruto-kapljevito (SL) dovoljno niske da bi napetost površine kruto-plinovito (SA) mogla biti veća od njihovog zbroja. To je moguće postići organskim otapalima koja imaju nisku površinsku napetost (tab.1) ili vodenom kupelji kojoj je dodan tenzid (koji smanji površinsku napetost vode do vrijednosti $\gamma_{LA} \approx 20 - 30 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^{-1}$) te kada je površina tekstila očišćena od primjesa (niski γ_{SL}).

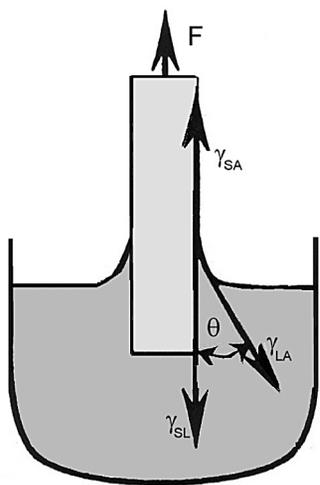
Na sl.2 prikazan je stakleni štapić vertikalno uronjen u kapljevinu. Prilikom izvlačenja vertikalno postavljenog štapića iz kapljevine,



Sl.1 Shematski prikaz dodirnog kuta (θ) oblikovanog između tangente kapi kapljevine (L - liquid) i krute (S - solid) površine; A (air) je okolni zrak

Tab.1 Vrijednosti površinske napetosti i njenih komponenata (γ_L [mJ/m²]) te dinamička viskoznost (η [P]) otapala, polarnih i nepolarnih, koja se koriste u eksperimentima za određivanje kvasivosti [32]

Kapljevina	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	η
Nepolarna						
Heksan	18,4	18,4	0	0	0	0,00326
<i>n</i> -heptan	20,3	20,3	0	0	0	0,00409
Oktan	21,6	21,6	0	0	0	0,00542
Dekan	23,8	23,8	0	0	0	0,00907
Dodekan	25,35	25,35	0	0	0	0,01493
Cikloheksan	25,5	25,5	0	0	0	0,00912
Benzen	28,9	27,1	0	0	2,8	0,00604
Metilen jodid	50,8	50,8	0	0	0	0,02800
Polarna						
Etilen glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0	0,19900
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6	0,04550
Glicerol	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4	14,9000
Voda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5	0,01000
Živa	471,9	-	-	-	-	-



Sl.2 Kvašenje staklenog štapića

potrebno je uložiti neki rad, a kapljevina se tome opire svojom napetošću. To znači da je štapić lakše izvući iz organskog otapala nego iz vode koja ima znatno veću površinsku napetost i zato se tome više opire. Ova pojava ovisi o relativnom odnosu kohezijskih sila koje djeluju među molekulama kapljevine i adhezijskih sila krute površine i kapljevine koja je kvasi. Upravo odnosi ovih sila određuju kut kvašenja (θ). Tako će se izvlačenjem štapića (sl.2) voda podizati, a

živa spuštati ispod razine kapljevine, zbog jačeg opiranja žive kvašenju štapića. Razlog tome su jače kohezijske sile među molekulama žive ($\gamma_{Hg} = 471,9$ mJ/m²) nego među molekulama vode ($\gamma_{H_2O} = 72,8$ mJ/m²) [2, 33].

Kako bi se molekule kapljevine dovele na površinu štapića potrebno je izvršiti određeni rad (W_C - work of cohesion) kojim se savladavaju kohezijske sile molekula kapljevine koje se tome suprotstavljaju. Upravo taj uloženi rad povećava slobodnu površinsku energiju krute površine. Na određivanju tog rada temelji se i jedna od metoda za određivanje kuta dodira primjenom Wilhelmyjeva načela objavljenog još 1863. godine u časopisu *Annalen der Physik*. Po tom načelu vertikalna komponenta sile (F) koju je potrebno upotrijebiti da se štapić izvuče iz kapljevine je *sila kvašenja* [33-35]. Ona ovisi o površinskoj napetosti kapljevine (γ_{LA}), kutu kvašenja (θ) i duljini kvašenja (l), jednadžba (3) [26].

$$F = \gamma_{LA} \cdot l \cdot \cos \theta \quad (3)$$

Rad doveden površinskom dijelu kapljevine povećava njenu slobod-

nu energiju u usporedbi sa slobodnom energijom molekula u unutrašnjosti kapljevine. Ovaj višak energije opisuje se činjenicom da postoji *površinski napon* koji djeluje paralelno s površinom i sprječava povećanje granične površine. Ovaj napon predstavlja **negativan pritisak**. Prema definiciji, **pritisak** je određen *silom po jedinici površine*, a **površinski pritisak** je definiran *silom po jedinici dužine*.

Mjerenje sile kvašenja jedan je od načina mjerenja kvasivosti pojedinačnih tekstilnih vlakana. Primjena ove metode na složeniji vlaknati proizvod (pređa, plošni materijali i drugo) stvara neke poteškoće [33,36]. Kapljevina tada ulazi u pore tekstila, a u nekim slučajevima se i adsorbira na vlakno, što daje krivu sliku kvasivosti tekstila.

1.1.1. Histereza dodirnog kuta

Kvašenje je proces koji se temelji na adsorpciji i desorpciji [29]. Kapljevina na krutoj površini širi se po njoj do ravnotežnog stanja. Ako se na postojeću kap doda još kapljevine, kontaktna linija se može i dalje širiti ili kapljica raste ne mijenjajući dodirnu liniju. Ako kapljica raste, povećava joj se kalota, pri čemu nastaje dodirni kut pri napredovanju (advanced contact angle, θ_a). Odvođenjem kapljevine kalota se smanjuje bez promjene linije kvašenja, te nastaje kut kvašenja pri povlačenju (receded contact angle), θ_r . Razlika između ovih dvaju kutova naziva se histereza dodirnog kuta, H , jednadžba (4) [37-39].

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (4)$$

Histereza dodirnog kuta pojavljuje se u gotovo svim realnim sustavima [36]. Njena pojava se pripisuje kemijskoj i morfološkoj heterogenosti površine, hrapavosti, bubrenju, interdifuziji, promjeni i deformaciji površine, i/ili nečistoćama prisutnim u kapljevini koje mogu reagirati s površinom [37-39]. Ako je površina hrapava dodirni kut je veći nego kod glatke površine istog kemijskog sastava. Uvrštavanjem takvog kuta u jednadžbu (1) dove-

lo bi do velike pogreške koja bi opisivala topografiju površine, a ne njenu energiju. Za površine koje nisu homogene, npr. tekstil, nije uvijek moguće odrediti kretanje kuta, odnosno dodirni kut. Primjerice, hidrofobni materijal će uzrokovati porast kapljice, kut će rasti i bit će θ_a . S druge strane, hidrofilni materijal će uzrokovati smanjenje kapljice, pri čemu će nastati θ_r . Zahvaljujući složenosti ove problematike, eksperimentalno je utvrđeno da dodirni kut može ili ne mora odgovarati Youngovom dodirnom kutu θ , te vrijedi:

1. Na idealnim krutim površinama nema histereze i eksperimentalni kut θ odgovara Youngovom;
2. Na glatkim, ali kemijski heterogenim krutim površinama, izmjereni kut θ ne odgovara nužno, ali može odgovarati Youngov. Najčešće je to kut pri napredovanju θ_a . Može biti i kut pri povlačenju θ_r , premda nije mjerljiv i ponovljiv, jer nastaje kao rezultat apsorpcije kapljevine u krutinu ili zbog bušenja krutine uslijed kapljevine;
3. Na hrapavim krutim površinama, ne postoji veza između Youngova dodirnog kuta i θ_a , te θ_r . U tom slučaju Youngova jednadžba ne vrijedi [39].

2. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija je slobodna energija na dvodimenzionalnom području dodira dviju površina [29]. Za bolje razumijevanje slobodne površinske energije može poslužiti primjer slobodne energije u kemijskim reakcijama u kojima je slobodna energija ona energija koja je pohranjena u vezama reaktanata i vezama produkata reakcije. U nekoj kemijskoj reakciji ona se mijenja jer se tijekom reakcije upravo promjene odnosi ovih energija.

Promjena slobodne energije (ΔG) neke reakcije ovisi o promjeni entalpije (ΔH), o temperaturi (T) te promjeni entropije (ΔS) između reaktanata i produkata, jednadžba (5):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

ΔG se naziva *Gibbsova slobodna energija* ili *termodinamički potencijal* i izražava se u džulima [J].

Negativna ΔG ukazuje na oslobađanje energije tijekom reakcije otpuštanjem u okolinu. Tada reakcija teče spontano. Pozitivna ΔG ukazuje na potrebno uzimanje energije iz okoline za odvijanje neke reakcije.

Kad je promjena slobodne energije (ΔG) jednaka nuli, pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku rad nije moguć. Kad je promjena slobodne energije veća od nule, potrebno je uložiti rad za spontano odvijanje reakcije. Ako je ona manja od nule, reakcija se spontano odvija uz dobivanje korisnog rada. Dakle vrijedi sljedeće:

$\Delta G = 0$ - rad nije moguć;

$\Delta G > 0$ - rad je moguć, treba uložiti energiju;

$\Delta G < 0$ - rad je moguć bez ulaganja energije, odvija se spontano.

2.1. Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) načelo

U posljednjih dvadesetak godina učinjen je velik napredak u spoznavanju slobodne površinske energije, zahvaljujući istraživanjima ponajviše Fowksa [26,29], te van Ossa, Chaudhurya i Gooda [29,40-43].

Prema Fowkesu rad adhezije (W_a , work of adhesion) između kapljevine i krutine može se izraziti jednadžbom (6):

$$W_a = W_a^d + W_a^{nd} \quad (6)$$

gdje su: W_a^d - disperzne ili nepolarne sile, W_a^{nd} - nedisperzne ili polarne (ionske) sile.

Sve su krutine hidrofobne ako je $W_a^{nd} = 0$, odnosno ukoliko na površini nema slobodnih polarnih skupina na koje se mogu vezati molekule vode.

Prema van Ossu i sur. [9,26,29,40-44] ukupna slobodna površinska energija faze i (γ_i^{TOT}) predstavlja sumu energije nepolarnih Lifshitz-

van der Waalsovih i polarnih kiselo-baznih međudjelovanja:

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (7)$$

gdje su: γ_i^{LW} - nepolarne komponente slobodne površinske energije nastale uslijed Lifshitz-van der Waalsovih međudjelovanja, γ_i^{AB} - polarne komponente slobodne površinske energije nastale uslijed Lewisovih kiselo-baznih međudjelovanja (acid-base).

Lifshitz-van der Waalove sile djeluju na sve atome i molekule, uključujući i one neutralne. Mogu djelovati na velikim udaljenostima, čak do 10 nm (100 Å) i orijentirati molekule. Mogu biti privlačne i odbojne. Uključuju disperznu (London), retardacijsku, orijentacijsku (Keesom) i induktivnu (Debye) energiju [45].

Lewisovim kiselo-baznim vezama uglavnom se smatraju međumolekulna djelovanja između Lewisovih kiselina (elektronakceptor) i baza (elektrondonor) na površini. Djeluju na malim udaljenostima (<0,3 nm (<3 Å), ali se s povećanjem udaljenosti njihovo djelovanje uvelike smanjuje. Najčešći oblik je vodikova veza, ali ima i drugih [45].

Kiselo-bazna komponenta može se izraziti (8):

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (8)$$

Prema van Oss-Chaudhury-Good (OCG) pristupu promjena slobodne površinske energije između dviju interaktivnih površina, primjerice krutine i kapljevine (ΔG_{SL}), dana je izrazom (9):

$$\Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} \quad (9)$$

gdje su: ΔG_{SL}^{LW} - promjena slobodne površinske energije uslijed Lifshitz-van der Waalsovih međudjelovanja, ΔG_{SL}^{AB} - promjena slobodne površinske energije uslijed kiselo-baznih međudjelovanja.

Fowkes je pokazao da je

$$\Delta G_{SL}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (10)$$

a van Oss i sur.:

$$\Delta G_{SL}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (11)$$

Iz toga slijedi:

$$\Delta G_{SL} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (12)$$

Promjena slobodne površinske energije povezana međudjelovanjem krutine i kapljevine dana je odnosom:

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \quad (13)$$

Iz (12) i (13) slijedi:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (14)$$

Kao što se iz jednadžbe (14) vidi postoje četiri nepoznanice za izračunavanje γ_{SL} : komponente slobodne površinske energije krutine - γ_S , γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- [9,44,46-50]. Komponente slobodne površinske energije za kapljevina lako se pronalaze u literaturi, tab.1.

Rad adhezije ili Gibbsova slobodna energija međudjelovanja (ΔG) mogu se povezati s Youngovom jednadžbom [26,29]:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (15)$$

gdje su: γ_L - površinska napetost kapljevine, γ_{SL} - međupovršinska napetost između krutine i kapljevine, γ_S - slobodna površinska energija krutine.

Prema Young-Dupréu iz izraza (13) i (15) proizlazi izraz (16):

$$-\Delta G_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = W_a \quad (16)$$

Stoga je:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (17)$$

koji je poznat kao **van Oss-Chaudhury-Good (OCG) thermodinamičko načelo** za određivanje vrijednosti komponenata slobodne površinske energije krutina, odnosno γ_S^{LW} , γ_S^+ i γ_S^- [26,32].

2.2. Određivanje slobodne površinske energije na osnovi mjerenja dodirnog kuta

Kako bi se utvrdile vrijednosti komponenata slobodne površinske energije krutina, odnosno γ_S^{LW} , γ_S^+ i γ_S^- , neophodno je odrediti dodirni kut na krutini uz tri različite kapljevine poznatih svojstava (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-). Tako se uspostavlja sustav triju jednadžbi s trima nepoznicama. Njegovim rješenjem dobiju se vrijednosti nepoznatih γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- [42, 51-55].

Ako se nepolarna kapljevina nađe na površini krutine, a dodirni kut može se izmjeriti, jednadžba (17) skraćuje se na izraz (18):

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (18)$$

jer γ_L^+ i γ_L^- iznose 0. Dakle, iz jednadžbe (18) može se odrediti γ_S^{LW} iz samo jedne vrijednosti dodirnog kuta, ako su vrijednosti nepolarne kapljevine γ_L i γ_L^{LW} poznate. Nakon što se iz jednadžbe (18) odredi vrijednost γ_S^{LW} iz jednadžbe (17) lako je odrediti γ_S^+ i γ_S^- . Kada su tri komponente površinske napetosti krutine poznate (γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^-), slobodna površinska energija krutine (γ_S) računa se prema:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \Leftrightarrow \Leftrightarrow \gamma_S = \gamma_S^{LW} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (19)$$

Dakle, ako je slobodna površinska energija poznata za dva materijala, moguće je pretpostaviti njihovo kvašenje, rad adhezije i promjenu Gibbsove slobodne energije.

Ako se žele odrediti komponente slobodne površinske energije kako bi se opisala površina neke krutine, neophodno je mjeriti dodirni kut [22-24,56,57].

Mjerenja se vrše goniometrijski. Jedan od takvih uređaja za mjerenje je i goniometar DataPhysics OCA 20 Instrument, sl.3 [61].

Načelo mjerenja [45-51]. Slobodna kapljica ($2\mu\text{L}$) testne kapljevine, najčešće destilirane vode, formamida (p.a. 99.5%, Fluka) i metilen jodid (p.a. 99%, Aldrich) kapa se okomito na površinu pri 23 °C. Dodirni kut se određuje 10 do 30 s nakon kapanja. Prosječne vrijednosti od najmanje 5 kapi služe za izračunavanje komponenata slobodne površinske energije prema različitim modelima koji se temelje na OCG načelu i Youngovoj jednadžbi (15).

Owens-Wendtov model:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (20)$$

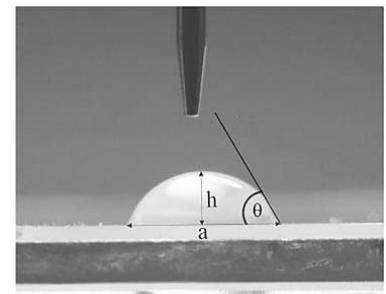
u kojem ukupnu slobodnu površinsku energiju predstavlja zbroj disperzne (d) i polarne (p) komponente, a slobodnu površinsku energiju na granici faza geometrijska sredina površinskih energija dodirnih faza [26,51,59,60].

Wuov model:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (21)$$



a)



b)

Sl.3 DataPhysics OCA 20 Instrument za mjerenje dodirnog kuta: a) fotografija uređaja; b) fotografija kapljevine na uzorku tekstila [50]

u kojem ukupnu slobodnu površinsku energiju predstavlja zbroj disperzne (d) i polarne (p) komponente, a slobodnu površinsku energiju na granici faza harmonijska sredina površinskih energija dodirnih faza [26,45,51,61].

Fowkesov model – kiselo-bazni (acid-base):

temelji se na pretpostavci da se dodirne faze ponašaju kao elektron-donori ili/i elektronakceptori [26,45,51]. U tom slučaju ukupna slobodna površinska energija se računa prema (7), a između faza prema (22):

$$\gamma_{SL}^{TOT} = \gamma_{SL}^{LW} + \gamma_{SL}^{AB} \quad (22)$$

pri čemu su:

$$\begin{aligned} \gamma_{SL}^{LW} &= \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} = \\ &= (\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}})^2 \end{aligned} \quad (23)$$

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_L^+})(\sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_L^-}) \quad (24)$$

Shematski prikaz određivanja komponenta slobodne površinske energije iz dodirnog kuta formiranog između kapi kapljevine i krute površine nalazi se na sl.4.

Zismanova metoda:

Ova metoda određuje tzv. kritičnu slobodnu površinsku energiju, γ_c koja se razlikuje po iznosu od γ_s . Prema Zismanu [62,63] vrijedi γ_c krutine odgovara γ_L kapljevine s kojom je u dodiru pri čemu je dodirni kut jednak 0.

γ_c je određena eksperimentalno na homogenom materijalu i vrijedi:

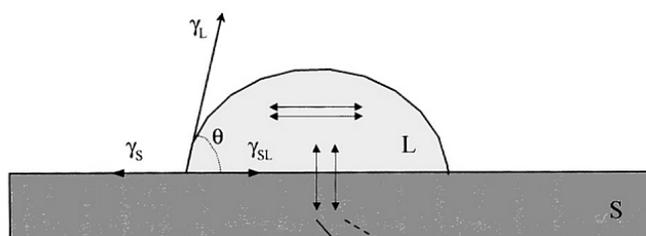
$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_L) \quad (25)$$

gdje je b tangenta na dodirni kut.

Iz (1) i (25) slijedi:

$$\gamma_S = \frac{(b\gamma_c + 1)^2}{4b} \quad (26)$$

Ovaj model je svojedobno predstavio napredak u rasvjetljenju fenomena kvašenja i slobodne povr-



$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = -\Delta G_{SL}^{TOT} = -\Delta G_{SL}^{LW} - \Delta G_{SL}^{AB}$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right)$$

Sl.4 Shematski prikaz određivanja komponenta slobodne površinske energije iz dodirnog kuta oblikovano između krutine i kapljevine, $\cos \theta$ indicira ravnotežu između sila koje djeluju među molekulama kapljevine (horizontalne strelice, kohezija) i sila među molekulama kapljevine i krutine (vertikalne strelice, adhezija); nepolarne sile naznačene su punom, a polarne isprekidanom linijom [29]

šinske energije, ali danas se ne primjenjuje često [64].

Neumannova metoda:

Ova se metoda [65-67] temelji na pretpostavci da postoji odnos između slobodne površinske energije krutine (γ_s), slobodne površinske energije kapljevine (γ_L) i slobodne površinske energije međupovršine kruto-kapljevitom (γ_{SL}):

$$F(\gamma_S, \gamma_L, \gamma_{SL}) = 0 \quad (27)$$

Stoga vrijedi:

$$\cos \theta_L = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \cdot e^{-\beta(\gamma_c - \gamma_c)^2} - 1;$$

$$\beta = 0,0001247 \quad (28)$$

Važno je napomenuti da se u ovom slučaju koristi samo jedna kapljevina za razliku od svih drugih metoda koje koriste dvije i više kapljevine. Prema jednačbi (28), ako su γ_L i θ_L poznate, γ_S se lako izračuna. Vrijednosti slobodne površinske energije su približni Owens-Wendtovom modelu, izuzev za područje 20-50 mJ/m² [64].

Metoda određivanja slobodne površinske energije mjerenjem histereze dodirnog kuta

Ovo je najnovija metoda za određivanje slobodne površinske energije [37, 38, 64, 69, 70]. Sastoji se od mjerenja dodirnog kuta pri napredovanju θ_a i pri povlačenju θ_r , uporabom iste kapljevine poznate γ_L . Tada slobodna površinska energija iznosi:

$$\gamma_S^{TOT} = \gamma_L (\cos \theta_r - \cos \theta_a).$$

$$\frac{(1 + \cos \theta_a)^2}{(1 + \cos \theta_r)^2 - (1 + \cos \theta_a)^2} \quad (29)$$

Ova jednačba uzima u obzir adsorpciju međupovršine.

Dodirni kut koji se pojavljuje u (1) je kut pri napredovanju:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_a \quad (30)$$

Slobodna površinska energija γ_S koja uzima u obzir adsorpciju prilikom mjerenja kuta θ_r iznosi:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_r \quad (31)$$

Tada vrijedi:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \pi \quad (32)$$

gdje je π pritisak pri ravnoteži filma po kojem se širi kapljevina.

U tom slučaju računa se rad adhezije prema (16) uzevši u obzir dodirni kut pri napredovanju θ_a i pri povlačenju θ_r ovisno o sustavu.

2.3. Određivanje slobodne površinske energije mjerenjem tankoslojne penetracije

Jednadžbu za izračunavanje slobodne površinske energije krutih površina, na osnovi mjerenja tankoslojne penetracije, dao je Washburn još 1921. godine [70,71]. Ona određuje brzinu penetracije kapljevine u kapilari:

$$v = \frac{r \gamma_L \cos \theta}{2\eta x} \quad (33)$$

gdje je: n - brzina penetracije kapljevine u kapilari, r - radius kapilare, γ_L - površinska napetost kapljevine, η - viskoznost kapljevine, x - duljina penetracije kapljevine, θ - kut kvašenja stijenke kapilare kapljevino.

U slučaju porozne površine, radius kapilare (r) se treba zamijeniti s „efektivnim radiusom“, koji se označava s (R).

Praktičnija jednadžba dobije se ako se brzina penetracije kapljevine u kapilari izrazi sa:

$$v = \frac{x}{t} \quad (34)$$

gdje je t vrijeme u kojem se postigne udaljenost x [70].

Uvrštavanjem izraza (34) u jednadžbu (33) dobije se sljedeći izraz:

$$x^2 = \frac{Rt \gamma_L \cos \theta}{2\eta} \quad (35)$$

Model prema van Ossu i suradnicima

Van Oss i sur. [29] razvili su vrlo korisnu alternativnu tehniku mjerenja za određivanje dodirnog kuta

na krutim površinama. U ovoj metodi primjenjuje se samo polidisperzna suspenzija nepravilno oblikovanih čestica za određivanje dodirnog kuta.

Načelo mjerenja. Ova metoda tankoslojne penetracije, kao i metoda kapilare, temelji se na Washburnovoj jednadžbi (35). Uzorak se jednim krajem vertikalno uranja u kapljevino koja se kapilarnim silama međuprostora penje po uzorku. Mjeri se brzina kojom se kapljevina penje, te se preračunava dodirni kut prema Washburnovoj jednadžbi:

$$\cos \theta = \frac{x^2 2\eta}{R t \gamma_L} \quad (36)$$

Vrijednost R može se postići primjenom kapljevine koja se potpuno širi, nepolarna kapljevina kao heksan, heptan, oktan, dekan i do-

dekan. Tada je $\cos \theta = 0$, pa $\frac{x^2 \cdot 2\eta}{t}$

u odnosu na γ_L za alkane daje pravac. Nagib pravca čini radius pora, R . Ukoliko je R poznat, lako se izračunava dodirni kut prema (36).

Model prema Chibowskom i suradnicima

Temelji se na Washburnovoj jednadžbi. Izraz (35) su Chibowski i sur. [41-47] modificirali uvrstivši da je:

$$\gamma_L \cos \theta = \Delta G \quad (37)$$

ΔG znači promjenu slobodne energije u prodiranju kapljevine u porozni materijal, primjerice tekstil. Tada jednadžba (35) poprima sljedeći oblik:

$$x^2 = \frac{Rt \Delta G}{2\eta} \quad (38)$$

Nepolarno otapalo, čija je slobodna površinska energija niska ($\gamma_L=16-26$ mN/m) potpuno prokvasi površinu a dodirni kut teži nuli ($\theta \rightarrow 0$, $\cos \theta = 1$). Ako se kruta površina izloži zasićenim parama kapljevine i postigne ravnotežno stanje, tada kapljevina prodire u tek-

stil u atmosferi svojih molekula u plinskom stanju, a ne kao u većini realnih slučajeva u atmosferi zraka. Tada je:

$$x^2 = f(t) \quad (39)$$

Ako je tako, može se odrediti promjer pora R , tako da ΔG u (38) predstavlja nagib pravca [72].

Spomenuti autori su na osnovi teoretskih razmatranja i eksperimentalnih rezultata zaključili da ΔG ovisi o međudjelovanju kruto-kapljevito. Ono je određeno slobodnom površinskom energijom kapljevine i krute površine. Komponente slobodne površinske energije proizlaze iz nepolarnih, Lifshitz-van der Waalsovih sila, γ_S^{LW} i polarnih elektron donorskih γ_S^+ te elektrona akceptorskih sila γ_S^- , koje su tipa Lewisovih baza i kiselina. To se može u tekstilstvu primijeniti i za izračun drugih svojstava, npr. poroznosti tkanine [73,74].

Ako se ispred penetrirajuće kapljevine oblikuje tanki film, primjerice adsorpcijom para kapljevine, tzv. prekontaktirana površina, tada se ΔG u jednadžbi (38) označi sa ΔG_p koja tada odgovara napetosti kapljevine γ_L . Tada jednadžba (38) mijenja oblik u (40) [44]:

$$x^2 = \frac{Rt \gamma_L}{2\eta} \quad (40)$$

Iz ove jednadžbe može se izračunati radius R za izmjerene vrijednosti odnosa $x^2 = f(t)$ za n -alkane.

Za ista, nepolarna otapala, kada se prodiranje kapljevine mjeri u atmosferi zraka, promjena slobodne energije se označava s ΔG_b . Ovdje oznaka b dolazi od engleske riječi bare-plate, što znači čista površina, dakle kruta površina iznad koje je samo zrak. Tada je ΔG_b razlika između rada adhezije W_A i rada kohezije W_C .

$$\Delta G_b = W_A - W_C \quad (41)$$

U slučaju n -alkana koji djeluju samo Londonovim disperzijskim silama, adhezijski rad iznosi:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \quad (42)$$

a rad kohezije ovisi samo o napetosti kapljevine:

$$W_C = 2\gamma_L \quad (43)$$

Prema tome:

$$\Delta G_b = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\gamma_L \quad (44)$$

Iz jednadžbe (42) moguće je odrediti komponentu γ_S^{LW} kada se promatra prodiranje *n*-alkana. Međutim, situacija je znatno složenija u slučaju kapljevina koje tvore značajan kut kvašenja, što znači kapljevina s većom površinskom napetošću. Chibowski i sur. [44,51-53,75] su pokazali da u ovim slučajevima razlika između izračunate energije odgovara razlici rada adhezije i rada kohezije kapljevine.

$$\Delta G_b - \Delta G_p = W_A - W_C \quad (45)$$

Za nepolarne kapljevine vrijedi:

$$\Delta G_b - \Delta G_p = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\gamma_L \quad (46)$$

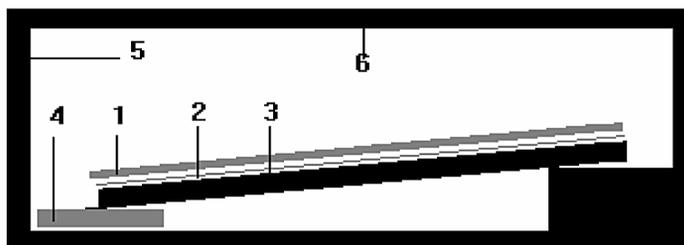
a za polarne kapljevine potrebno je uzeti u obzir elektrondonorske (γ_S^-) i elektronakceptorske komponente (γ_S^+), i kapljevine i krute površine, te vrijedi:

$$\Delta G_b - \Delta G_p = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} - 2\gamma_L \quad (47)$$

Za ovaj izračun potrebno je u eksperimentu primijeniti dvije polarne i jednu nepolaru kapljevina.

Vidljivo je dalje da za izračunavanje slobodne površinske energije nije potrebno poznavanje vrijednosti kuta kvašenja, koji nije jednostavno izmjeriti na tekstilu.

Načelo mjerenja. Chibowski i sur. [44] predložili su teoriju i načelo mjerenja slobodne površinske energije na osnovi mjerenja tankoslojne penetracije. Mjerenje se izvodi na aparaturi po Chibowskom i Holszu, sl.5.



Sl.5 Aparatura po Chibowskom: 1 - stakleni pokrov; 2 - uzorak tekstila; 3 - aluminijska potporna pločica; 4 - Petrijeva zdjelica; 5 - komora od pleksiglasa; 6 - poklopac od pleksiglasa

Navedena metoda je modificirana metoda koju su najprije razradili van Oss i sur. Teorijski i eksperimentalno doradili su je Chibowski i sur. za glatke, ravne površine, a za tekstil primijenili Chibovski, Grancarić i sur. [76-79]. Temelji se na mjerenju brzine penetracije nepolarnih i polarnih kapljevina u tekstilni supstrat. Epruvetama tekstila dimenzija 25×1 cm minimalne vodljivosti mjeri se brzina penetracije kapljevine (otapala) u atmosferi zraka i atmosferi otapala. Kako je slobodna površinska energija zbroj energije koju daju nepolarne (hidrofobne) γ_S^{LW} i polarne (hidrofilne) γ_S^{AB} skupine na površini tekstila, primijenjuju se tri kapljevine: *n*-heptan kao nepolarno, te voda i formamid kao polarna otapala, tab.1. Iz nagiba pravaca $x^2 = f(t)$, gdje je *x* duljina prodiranja otapala u [cm], a *t* vrijeme u [s], izračunaju se varijable pomoću kojih se u konačnici izračuna slobodna površinska energija pamuka (γ_S).

Slobodna površinska energija (γ_S) za pamučne tkanine računa se u nekoliko koraka [74-79]:

1. Iz rezultata kapilarne penetracije *n*-heptana u atmosferi *n*-heptana izračuna se radius pora (*R*);
2. Iz rezultata kapilarne penetracije *n*-heptana u atmosferi zraka izračuna se promjena slobodne energije (ΔG_b^h) za proces prodiranja kapljevine u poroznu površinu;
3. Iz dobivene vrijednosti ΔG , treba izračunati γ_S^{LW} , jednu od komponentata za izračunavanje slobodne površinske energije tekstila;

4. Iz rezultata kapilarne penetracije vode u atmosferi zraka izračunava se promjena slobodne energije (ΔG_b^w);
5. Iz rezultata kapilarne penetracije vode u atmosferi vode izračunava se promjena slobodne energije (ΔG_p^w);
6. Iz rezultata kapilarne penetracije formamida u atmosferi zraka izračunava se promjena slobodne energije (ΔG_b^f);
7. Iz rezultata kapilarne penetracije formamida u atmosferi formamida izračunava se promjena slobodne energije (ΔG_p^f);
8. Ukupna slobodna površinska energija (γ_S) jednaka je zbroju slobodnih površinskih energija koje proizlaze iz nepolarnih (γ_S^{LW}) i polarnih (γ_S^- i γ_S^+) veza na tekstilu:

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_w^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_w^+} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_w^-} = \Delta G_b^w - \Delta G_p^w + 2\gamma_w \quad (48)$$

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_f^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_f^+} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_f^-} = \Delta G_b^f - \Delta G_p^f + 2\gamma_f \quad (49)$$

2.4. Kvasivost tekstila

Nakon izračuna komponenata slobodne površinske energije može se izračunati kvasivost tekstila. Izražava se jednadžbom rada kvašenja, W_S (engl. *Work of spreading*)

$$W_S = W_A - W_C \quad (50)$$

koja izračunava rad potreban da se površina prokvasi, najčešće vodom. Predstavlja razliku potrebnog uloženog rada za savladavanje sila adhezije (W_A) i rada za savladavanje sila kohezije vode (W_C) (ili bilo koje druge kapljevine). Za slučaj vode jasno je da se radi o savladavanju kohezijski sila od 72 mJ/m (površinska napetost vode) koje se suprotstavljaju razlijevanju vode po nekoj površini, bila ona tekstilna ili ne.

Izračunava se iz jednadžbe:

$$W_S = 2\sqrt{\gamma_S^L \gamma_L^W} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\gamma_L \quad (51)$$

W_S je rad potreban za prokvašavanje površine. Tri su mogućnosti:

$W_S = 0$ - rad nije moguć;

$W_S < 0$ - rad je moguć, treba uložiti energiju;

$W_S > 0$ - rad je moguć bez ulaganja energije, odvija se spontano.

3. Zaključak

Metoda direktnog mjerenja dodirnog kuta pri kvašenju krutog materijala kapljevinom pokazuje znatno ograničenje u provedbi mjerenja na heterogenim, poroznim, hidrofilnim površinama kakva je često i površina tekstila. Stoga, teorijski razrađena metoda po Chibovskom i prilagođena tehnika tankoslojne penetracije, kojom se izbjegava direktno mjerenje kuta kvašenja, znači bitan pomak u istraživanjima međupovršinskih pojava na granici tekstil-kapljevine.

Literatura:

- [1] Holme I.: Adhesion to Textile Fibers and Fabrics, *International Journal of Adhesion & Adhesives* **19** (1999) 455-463
- [2] Groot Wassink J., H. Gooijer: Wet Processing of Textiles, *Proceedings of 17th IFATCC, Wien 1996*, 331-333
- [3] Kissa E.: Wetting and Wicking, *Textile Research Journal* **66** (1996) 10, 660-668
- [4] Ramachandran T., N. Kesavaraja: A Study of Influencing Factors for Wetting and Wicking Behaviour; *IE (I) Journal-TX* **84** (2004) 37-41
- [5] Goswami B.C.: Capillary Surface Materials; 1st Autex Conference, Tecnitex 2001, 26-29.6.2001, Povo de Varzim, Portugal, 37-46
- [6] Pociute M. et al: Wetting Behaviour of Surgical Polyester Woven Fabrics, *Materials Science* **9** (2003) 4, 410-413
- [7] Pociute M. et al: Liquid Film Instability on a Single Fiber, *Materials Science* **11** (2005) 1, 84-87
- [8] Hsieh Y.L., B. Yu: Liquid Wetting, Transport, and Retention Properties of Fibrous Assemblies; Part I: Water Wetting Properties of Woven Fabrics and Their Constituent Single Fibers; *Textile Research Journal* **62** (1992) 11, 677-685
- [9] Espinosa-Jimenez M. et al: Surface Energetics of the Adsorption Process of a Cationic Dye on Leacril Fabrics, *Journal of Colloid and Interface Science* **194** (1997) 419-426
- [10] Simončič B., T. Toplišek: Influence of the Surfactant structure on the Surface Free Energy of the Desized Cotton Fabric, *Book of Proceedings of 5th Autex Conference, 27-29.6.2005, Portorož, Slovenia*, 401-405
- [11] Simončič B., V. Rožman: Wettability of Cotton Fabric by Aqueous Solutions of Surfactants with Different Structures; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **292** (2007) 236-245
- [12] Grancarić A.M. et al: Electrokinetic Potential of Some of the Most Important Textile Fabrics; *Coloration Technology* **121** (2005) 4, 221-227
- [13] Grancarić A.M. i sur.: Electrokinetic Behaviour of Textile Fibers, *Polimeri* **23** (2002) 6, 121-128
- [14] Jacobasch H.J.: *Oberflächenchemie faserbildender polymerer*, Akademie Verlag, Berlin (1984), 114
- [15] Stana-Kleinschek K. et al: Surface Characterization and Adsorption Abilities of Cellulose Fibers, *Polymer Engineering and Science* **39** (1999) 8, 1412-1424
- [16] Grancarić A.M. et al: A. Enzymatic Scouring for Better Textile Properties of Knitted Cotton Fabrics, *Journal of Natural Fibers* **3** (2006) 2/3, 189-197
- [17] Grancarić A.M. et al: Environmental Friendly Cotton Scouring; *Proceedings of the 2nd International Symposium on Environmental Management September 12-14, 2007, Zagreb Fair, Zagreb, Croatia* (in press)
- [18] Jordanov I. et al: Fine Structure and Wettability of Enzymatic Scoured and Mercerized Cotton, *Proceedings. 37th International Symposium on Novelties in Textiles, Demšar A. i sur. (ur.)*, Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2006
- [19] Tarbuk A. et al: Interface Phenomena of Cotton Fabrics - Influence of Pretreatment, *Proceedings of 37th International Symposium on Novelties in Textiles, Demšar, A. i sur. (ur.)*, Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2006
- [20] Holland L.: Wetting Glass Surfaces, Chapter 6 in *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, London 1966
- [21] Costanzo P. et al: Comparison Between Direct Contact Angle Measurements and Thin Layer Wicking on Synthetic Monosized Cuboid Hematite Particles; *Langmuir* **11** (1995) 1827-1830
- [22] Tarbuk A. i sur.: Interface Phenomena of Modified Cotton Materials, *Book of Abstracts of 1st European Chemistry Congress, Naray-Szabo, G. (ur.)*, Budapest, EuCheMS, 2006. H-PO-41
- [23] Tarbuk A. et al: Surface Free Energy of Pretreated and Modified Cotton Woven Fabric, *Proceedings of 7th Autex Textile Conference; Salonon, R., Heikkila, Pirjo (ur.)*, Tampere, Tampere University of Technology (2007) 1104-1110
- [24] Tarbuk A. et al: Interface Phenomena of Ecologically Scoured Cotton Material, *Proceedings of the 18th International DAAAM Symposium "Intelligent Manu-*

- facturing & Automation: Focus on Creativity, Responsibility and Ethics of Engineers” 24-27th October 2007 (in press)
- [25] Carroll B.J.: Direct Measurement on the Contact Angle on Plates and on Thin Fibers: Some Theoretical Aspects; Contact Angle, Wettability and Adhesion, Ed. K.L. Mittal, VSP (1993) 235-246
- [26] Good R.J.: Contact Angle, Wetting and Adhesion - a critical review in Contact Angle Wettability and Adhesion (Mittal, K. L., Ed.), VSP, Utrecht, The Netherlands (1993) 3-36
- [27] Jenkins L.M., A.M. Donald: Contact Angle Measurement on Fibers in the Environmental Scanning Electron Microscope; *Langmuir* 15 (1999) 22, 7829 -7835
- [28] Ström G. et al: Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface, *Journal of Colloid Interface Science* 119 (1987) 2, 352-361
- [29] van Oss C. J.: Interfacial Forces in Aqueous Media, Marcel Dekker Inc., New York, 1994
- [30] Le C.V. et al: Measuring the Contact Angle of Liquid Droplets on Wool Fibers and Determining Surface Energy Components; *Textile Research Journal* 66 (1996) 6, 389-397
- [31] Hsieh Y.L. et al: Water Wetting and Retention of Cotton Assemblies as Affected by Alkaline and Bleaching Treatments; *Textile Research Journal* 66 (1996) 7, 456-464
- [32] Yildirim I.: Surface Free Energy Characterization of Powders; Dissertation, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, April 2001, Blacksburg, Virginia, USA
- [33] Hodgson K.T., J.C. Berg: Dynamic Wettability Properties of Single Wood Pulp Fibers and Their Relationship to Absorbency, *Wood and fiber Science* 20 (1988) 1, 3-17
- [34] Miller B.: Critical Evaluation of Upward Wicking Tests, Proceedings of 3rd Nonwovens Symposium 2000 Cotton Beltwide Conference; San Antonio, 2000
- [35] Minor F.W. et al: The Migration of Liquids in Textile Assemblies; Part II: The Wicking of Liquids in Yarns; *Textile Research Journal* 29 (1959) 12, 931-949
- [36] Chattopadhyay R.: Wicking Behavior of Compact and Ring Spun Yarns and Fabrics; *Melliand International* 11 (2005) 3, 25-27
- [37] Chibowski E. et al: On the interpretation of contact angle hysteresis, *J. Adhesion sci. Technol.* 16 (2002) 10, 1367-1404
- [38] Radelczuk H. et al: Comprison of the Lifshitz – van der Waals / acid-base and contact angle hysteresis approaches for determination of solid surface energy, *J. Adhesion Sci. Technol.* 16 (2002) 12, 1547-1568
- [39] Kwok D.Y., A.W. Neumann: Contact Angle measurement and Contact Angle Interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science* 81 (1999) 3, 167-249
- [40] van Oss C.J. et al: Monopolar Surfaces, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 28 (1987) 35-64.
- [41] van Oss C.J. et al: Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir* 4 (1988), 884-891
- [42] van Oss C.J. et al: Estimation of the Polar Parameters of the Surface Tension of Liquids by Contact Angle Measurements on Gels, *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 313-319
- [43] van Oss C.J. et al: Determination of Contact Angles and Pore Sizes of Porous Media by Column and Thin Layer Wicking. Contact Angle, Wettability and Adhesion. In: Contact Angle, Wettability And Adhesion. Ed. K.L. Mittal, Utrecht VSP Eds, Utrecht (The Netherlands) (1993) 268-284
- [44] Chibowski E., L. Holysz: Use of the Washbourn Equation for Surface Free Energy Determination; *Langmuir* 8 (1992) 2, 710-716
- [45] Woodward R.P.: Prediction of Adhesion and Wetting from Lewis Acid Base Measurements, *DataPhysics Optical Contact Angle Measuring Instruments (OCA) data sheet*
- [46] Chibowski E., F. Gonzalez-Caballero: Theory and practice of thin layer wicking. *Langmuir* 9 (1993) 330-340
- [47] Chibowski E. et al: Surface Free Energy, adsorption and Zeta Potential in Leacril/Tannic acid System, *Langmuir* 14 (1998) 18, 5237-5244
- [48] Chibowski E.: Thin layer wicking - Methods for the determination of acid-base energies of interaction, *Acid-Base Interaction: Relevance to Adhesion Science and Technology* 2 (2000), 419-437
- [49] Chibowski E., L. Holysz: On the Use of the Washbourn's Equation for Contact Angle Determination; *Journal of Adhesion Science and Technology* 11 (1997) 10, 1289-1301
- [50] Holysz L., E. Chibowski: Surface Free Energy Components of α -Alumina from Thin-Layer Wicking; *Langmuir* 8 (1992) 2, 717-721
- [51] Leskovic M.: Studij utjecaja punila na poliakrilatne kompozite, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [52] Kwok D.Y., A.W. Neumann: Contact Angle Measurement and Interpretation: Wetting Behaviour and Solid Surface Tensions for Poly(acrylmethacrylate) Polymers, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000) 5; 719-743
- [53] Boury F., J.E. Proust: Modification of the Surface Free Energy Components of Polymer by Adsorption of Poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene) Block Copolymers; Contact Angle, wettability and Adhesion, Ed. K.L. Mittal, VSP 1993, 585-595
- [54] Dimitrov A.S. et al: Contact Angle Measurements with Sessile Drops and Bubbles; *Journal of Colloid and Interface Science* 145 (1991) 8, 279-282
- [55] Peršin Z. et al: Determining the Surface Free Energy of Cellulose Materials with the Power Contact Angle Measurement, *Textile Research Journal* 74 (2004) 1, 55-62
- [56] Černe L., B. Simončič: Influence of Repellent Finishing on the surface Free energy of Cellulosic

- Textile Substrates, *Textile Research Journal* **74** (2004) 5, 426-432
- [57] Grancarić A.M. et al: Interface Phenomena of Hydrolized Polyester Fabric, Book of Proceedings of 2nd International Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, Dragčević Z. (ed.). Zagreb, A&C Design, 2004., 364-369
- [58] ...: DataPhysics OCA 20; DataPhysics Optical Contact Angle Measuring Instruments (OCA) data sheet
- [59] Owens D.K., R.C. Wendt: Estimation of the Surface Free Energy of Polymers; *Journal of Applied Polymer Science* **13** (1969), 1741-1747
- [60] Di J. et al: Surface Energy of PET Fabrics Coated with Hydrophobic Resins, Proceedings of 3rd International Conference on New Products and Production Technologies for a Textile Industry, 1-2.7.1999. Gent, Belgium, 188-195
- [61] Wu S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *Journal of Adhesion* **5** (1973), 39-55
- [62] Fox H.M., W.A. Zisman: The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces II Modified tetrafluorethylene Polymers, *Journal of Colloid Science* **7** (1952) 109-121
- [63] Fox H.M., W.A. Zisman: The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces III Hydrocarbon Surfaces, *Journal of Colloid Science* **7** (1952) 428-442
- [64] Żenkiewicz M.: Methods for the Calculation of Surface Free Energy of Solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **24** (2007) 1, 137-145
- [65] Neumann A.W. et al: An Equation-of-state Approach to Determine Surface Tensions of Low Energy Solids from Contact Angles, *Journal of Colloid Interface Science* **49** (1974) 2, 291-304
- [66] Neumann A.W., D. Li: Equation of State for Interfacial Tensions of Solid-liquid Systems, *Advances in Colloid and Interface Science* **39** (1992) 299-345
- [67] Kwok D.Y., A.W. Neumann: Contact Angle Interpretation in Terms of Solid Surface Tension, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **161** (2000), 31-48
- [68] Chibowski E.: Surface Free Energy of Solid from Contact Angle Hysteresis, *Advances in Colloid and Interface Science* **103** (2003), 149-172
- [69] Żenkiewicz M.: Comparative Study of the Surface Free Energy of a Solid Calculated by different methods, *Polymer Testing* **26** (2007), 14-19
- [70] Washburn E.W.: The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review* **17** (1921) 3; 273-283
- [71] Adamson A.W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition, Wiley, New York 1990
- [72] Labajos-Broncano L. et al: Distance-Time Measurements in Capillary Penetration of the Coordinate System; *Journal of Colloid and Interface Science* **211** (1999), 175-177
- [73] Černe L. i sur.: Primjena metoda tankoslojne penetracije za određivanje parametara poroznosti tkanine; *Tekstil* **53** (2004.) 12, 613-622
- [74] Simončič B. et al: Uporaba Washburnove enačbe za določitev poroznosti tkanin, *Tekstilec* **46** (2003) 11-12, 335-341
- [75] Ontiveros-Ortega, A. et al: Effect of Tannic acid on the Surface Free Energy of Polyester Dyed with a Cationic Dye, *Journal of Colloid and Interface Science* **199** (1998), 99-104
- [76] Grancarić A.M. et al: Surface Free Energy of Conventional and Enzymatically Scoured Cotton Fabrics. Proceedings of the 1st International Textile, Clothing and Design Conference - Magic World Textiles, Dragčević, Z. (Ed.), Dubrovnik, October, 2002, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Zagreb, 267-273
- [77] Grancarić A.M. et al: Surface Free Energy in Cotton/Surfactant and Cotton/Dye System, 1999 International Conference & Exhibition; Charlotte : American Association of Textile Chemists and Colorists, 1999; 578
- [78] Grancarić A.M. et al: Evaluation of the efficacy of various scouring and bleaching regimes for flax blends by application of a thin layer wicking method, *Journal of the Textile Institute* **97** (2006) 4, 325-332
- [79] Sampaio S.C. et al: Application of a Thin-Layer Wicking Method for the Evaluation of Scouring and Bleaching Regimes for Flax-Blend Yarns. Proceedings of the 1st International Textile, Clothing and Design Conference - Magic World Textiles, Dragčević, Z. (Ed.), Dubrovnik, October, 2002, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Zagreb, 274-280

SUMMARY

Surface Free Energy of Textile

A. M. Grancarić, A. Tarbuk, E. Chibowski*

Phenomena on the Interface in textile wet finishing processes are described: wetting, penetration and adsorption. These phenomena occur in contact of two surfaces - liquid (bath) and solid (textile) whose surface properties determine the intensity of the solid-liquid interaction. These interactions are the result of the textile surface free energy and the treatment bath applied to the textile surface. The surface free energy of a material (solid) is the sum of energy contributions required by different surface interactions, non-polar Lifshitz van der Waals and polar acid-basic interactions. The commonly used method for determining the surface free energy by direct measuring the contact angle (wetting angle) contains considerable restrictions when it comes to textile, thus a heterogeneous, porous and mostly hydrophilic surface. The method of determining contact angle is used on very smooth, homogeneous, mostly hydrophobic surface, such as polymer foils. The problem of determining surface free energy on heterogeneous, porous materials, which have a poorly defined geometry, such as powder materials, textile, ceramics and the like, was solved by Chibowski, starting from Washburn equation which applies to the measurement of the capillarity of porous materials. This paper describes an approach to the determination of surface free energy and corresponding energy components on the textile. It is based on the experiments of wetting and penetration of several solvents, polar and non-polar ones, on textile samples using the equipment made by Chibowski and Holysz.

Key words: surface free energy, textile, wetting, contact angle, thin-layer wicking

University of Zagreb, Faculty of Textile technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

**Marie Curie Skłodowska University*

Department of Chemistry Lubin, Poland

e-mail: amgranca@tft.hr

Received September 11, 2007

Freie Oberflächenenergie der Textilware

Erscheinungen auf den Grenzoberflächen in Nassprozessen der Textilveredlung, unter denen - Netzen, Penetration und Adsorption am wichtigsten sind - werden dargestellt. Diese Erscheinungen kommen beim Kontakt von zwei Oberflächen - Flüssigkeit (Flotte) und Feststoff (Textilware) vor, deren Oberflächeneigenschaften die Intensität der festflüssigen Wechselwirkung bestimmen. Diese Wechselwirkungen sind das Ergebnis der freien Oberflächenenergie des Gewebes und der Eigenschaft des für die Behandlung der Textiloberfläche verwendeten Behandlungsbades. Freie Oberflächenenergie eines Materials (Feststoffes) ist die Summe energetischer Beiträge, die durch unterschiedliche Oberflächenwechselwirkungen, unpolare Lifshitz-van-der-Waals- und polare sauer-basischen Wechselwirkungen vorgeschrieben sind. Die meistens verwendete Methode, um die freie Oberflächenenergie durch das direkte Messen des Berührungswinkels (Netzwinkels) zu bestimmen, enthält beträchtliche Beschränkungen, wenn es um Gewebe, also eine heterogene, poröse und größtenteils hydrophile Oberfläche geht. Die Methode wird meistens auf der sehr glatten, homogenen, größtenteils hydrophoben Oberfläche wie Polymer-Folien verwendet. Das Problem der Bestimmung der freien Oberflächenenergie auf heterogenen, porösen Materialien mit einer unbestimmt definierten Geometrie, wie z.B. Pulvermaterialien, Textilware, Keramik und Ähnliches hat Chibowski gelöst, indem er die modifizierte Washburn-Gleichung einsetzte, die sich auf die Messung der Kapillarität poröser Materialien bezieht. In dieser Arbeit ist die Bestimmung der freien Oberflächenenergie und der entsprechenden Energiekomponente auf dem Textil beschrieben, was auf Experimenten des Netzens und der Penetration einiger polarer und unpolarer Lösungsmitteltypen auf dem Textil beruht, wobei die Apparatur nach Chibowski und Holysz verwendet wurde.