



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

RELATIONSHIP BETWEEN CONTACT ANGLE HYSTERESIS AND WORK OF ADHESION OF OIL DROPLETS ON PERFLUOROMETHACRYLATE-STYRENE THIN FILMS

PERFLOROMETAKRİLAT-STİREN İNCE FILMLER ÜZERİNDE YAĞ DAMLALARININ ADEZYON İŞİ VE TEMAS AÇISI KARMAŞASI ARASINDAKİ İLİŞKİLERİ

Elif ÖZEN CANSOY^{1*}; Uğur CENGİZ²

¹ Piri Reis University, Faculty of Science and Letters, Chemistry, Istanbul, Turkey

² Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Çanakkale, Turkey

*Corresponding author. ecansoy@pirireis.edu.tr

ABSTRACT

Water and oil repellencies of flat films are crucial properties of solid materials and some biomimetic surfaces that significantly depend on surface topography and chemical compositions [1,2]. The surface wettability is expressed indirectly by the contact angle (CA) measurements of a specific liquid droplet on these surfaces [1-4]. However, in practical systems, measurement of only equilibrium CA (θ_e) is not enough to explain polymer surface characteristics, so advancing (θ_a), receding (θ_r) CA's and thus the contact angle hysteresis ($CAH = \theta_a - \theta_r$) are required to accurately characterize the dewetting properties of the surfaces [1-9]. CAH of a surface is strongly affected from surface chemical heterogeneity and roughness. In addition, the relationship between the equilibrium and dynamic states (work of adhesion, W_a and CAH) is also an important parameter for the characterization of solid surfaces. Basically, the estimate of drop movement on a surface can be represented by W_a values, i.e., a higher W_{ad} value causes a higher tendency of the droplet to stick on the tilt surface.

In this study, the oil repellencies of flat perfluoroethyl alkyl methacrylate-styrene (Zonyl-TM-S) random copolymers, which were synthesized in a CO₂-expanded monomer medium at 250 bar pressure and 80 °C were investigated with various perfluoroethylalkyl contents. Flat and transparent copolymer surfaces were formed by using dip-coated on glass slides from THF as solvent. The increase in the perfluoromethacrylate content of the flat copolymers resulted in a decrease of the total surface free energy of the flat copolymer surfaces from 19.0 to 14.2 mJ/m². The oil repellencies of (Zonyl-TM-S) copolymers in the terms of contact angle hysteresis was compared with perfluoroethyl alkyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer (Zonyl-TM-ran-MMA) by using oil drops with varying surface tensions between 20.9 mN/m and 26.9 mN/m. The effect of liquid surface tension and wt.% content of Zonyl-TM on oleophobicities of the surfaces were also examined. Increase in hydrocarbon chain lengths also caused an increase in the measured CA values due to the weaker adhesion interactions between the liquid drop and the solid surface. Increase in wt.% Zonyl-TM content of the copolymers resulted in a decrease in W_a values due to the increase of fluorine atoms in copolymer surfaces. The relationship between $\Delta \cos \theta = (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ and W_a values, liquid surface tensions and also perfluoro alkyl wt.% content of the copolymer were also investigated. Furthermore, the CAH and oil repellency differences between the p(Zonyl-TM-ran-S) and p(Zonyl-TM-ran-MMA) thin copolymer films with similar Zonyl-TM contents were also compared within this work. An increase was found in CAH values with the increase of hydrocarbon liquid chain length and thus liquid surface tension. This is due to the increase in cohesion interactions between liquid molecules and resulted in a decrease in adhesion interactions between the solid surface and the liquid drop.

Keywords

Oleophobic, perfluoromethacrylate copolymers, contact angle hysteresis, work of adhesion.

ÖZET

Düz yüzeylerin su ve yağ itici özellikleri katı malzemeler için oldukça önemli özelliklerdir ve yüzey topografisi ve kimyasal kompozisyona oldukça bağlıdır [1-2]. Bu yüzeyler üzerinde belirli bir sıvının temas açısı ölçümüyle yüzeylerin ıslanabilirlikleri indirekt olarak açıklanabilir [1-4]. Ancak, pratikte sadece denge temas açısı (θ_e) ölçümü polimer yüzeylerin özelliklerini açıklamak için yeterli değildir, ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açıları ve bunların farkı olarak da temas açısı karmaşasının ($CAH = \theta_a - \theta_r$) hesaplanması yüzeylerin ıslanabilirliklerinin doğru olarak tayin edilebilmesi için gerekmektedir [1-9]. CAH yüzeyin pürüzlülüğünden ve kimyasal heterojenliğinden oldukça etkilenmektedir. Buna ilaveten, denge ve dinamik haller (adezyon işi, Wa ve CAH) arasındaki ilişki de katı yüzeylerin karakterizasyonunda oldukça önemli parametrelerdir. Temel olarak, bir yüzey üzerinde damla hareketinin tahmin edilmesi Wa değerleri ile ifade edilebilir; örneğin Wa değerindeki artış, eğimli bir yüzey üzerinde damlanın yapışma eğiliminin daha kuvvetli olmasına neden olur.

Bu çalışmada, CO_2 ortamında 250 bar basınç ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' da sentezlenen perfloroetil alkil metakrilat - stiren (Zonyl-TM-S) random kopolimerlerinin düz filmlerinin yağ itici özellikleri perfloro içeriklerine bağlı olarak araştırılmıştır. Düz ve transparan filmler cam slaytlar üzerine THF çözücüsünden daldırarak kaplanmıştır. Kopolimerlerin perflorometakrilat içeriğindeki artış, düz kopolimer filmlerin yüzey enerjilerinin 19.0 mJ/m^2 ' den 14.2 mJ/m^2 değerine azalmasına neden olmuştur. Zonyl-TM-S kopolimer filmleri ile perfloro etil alkil metakrilat - metil metakrilat (Zonyl-TM-ran-MMA) filmlerinin CAH değerleri farklı yüzey gerilimine sahip (20.9 mN/m ve 26.9 mN/m aralığında) yağlar kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sıvı yüzey gerilimi ve wt.% Zonyl-TM içeriklerinin yüzeylerin oleofobiklikleri üzerine etkisi de araştırılmıştır. Hidrokarbon sıvılarının zincir uzunluklarındaki artış, sıvı damlası ve katı yüzey arasındaki zayıf adezyondan dolayı temas açısı değerlerinde de artmaya neden olmaktadır. Kütlece Zonyl-TM içeriği arttıkça kopolimer yapısındaki flor atomlarının miktarındaki artış nedeniyle Wa değerlerinde azalma meydana gelmektedir. $\Delta \cos \theta = (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ ve Wa değeri, sıvı yüzey gerilimleri ve ayrıca perfloro alkil wt% içerikleri arasındaki ilişki de incelenmiştir. p(Zonyl-TM-ran-S) ve p(Zonyl-TM-ran-MMA) ince kopolimer filmlerinin CAH ve oleofobiklikleri arasındaki fark da bu çalışma kapsamında ayrıca kıyaslanmıştır. Hidrokarbon sıvılarının zincir uzunlukları ve dolayısıyla sıvı yüzey gerilimi arttıkça CAH değerlerinde de artış meydana geldiği bulunmuştur. Bu durum, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon etkileşimlerinin artmasından ve buna bağlı olarak da sıvı damlası ile katı yüzey arasındaki adezyon etkileşiminin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler:

Oleofobik, perflorometakrilat kopolimerleri, temas açısı karmaşası, adezyon işi

Kaynaklar / References

- [1] H.Y. Erbil, Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Blackwell Publishing: Oxford, 2006.
- [2] X. Gao, X. Yao, and L. Jiang, *Langmuir*, 23, 4886-4891, (2007).
- [3] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quere, Capillarity and Wetting Phenomena, Springer, Berlin, 2003.
- [4] E. Bormashenko and V. Starov, *Colloid Polym Sci.*, 291, 343-346, (2013).
- [5] H.Y. Erbil, G. McHale, S.M. Rowan and M.I. Newton, *Langmuir*, 15, 7378-7385. (1999).
- [6] A. Hozumi, D.F. Cheng and M. Yagihashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 582-587. (2011).
- [7] A. Hozumi and T.J. McCarthy, *Langmuir*, 26, 2567-2573, (2010).
- [8] L.C. Gao and T.J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9052-9053, (2006).
- [9] W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, and T.J. McCarthy, *Langmuir*, 15, 3395-3399, (1999).