

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Vliv fyzikální struktury povrchu na smáčivost

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Daniel Saran
Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem „*Vliv fyzikální struktury povrchu na smáčivost*“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce, panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc., za odborné vedení a cenné rady které vedly k dokončení této práce. Také bych chtěl poděkovat paní Karle Slavičkové za vždy ochotné poskytnutí laboratorních pomůcek, panu RNDr. Petru Schovánkovi za zprostředkování měření na konfokálním mikroskopu a kontaktním profiloměru a panu Mgr. Jaroslavovi Kapustovi za poskytnutí zařízení pro záznam povrchů vzorků. Rovněž chci poděkovat firmě Hofmeister s.r.o. (zastoupené Ing. Pavlem Kožmínem Ph.D., vedoucím oddělení R&D) za poskytnutí vzorků destiček použitých k měření.

Bibliografická identifikace

Autor: Daniel Saran
Název práce: Vliv fyzikální struktury povrchu na smáčivost
Typ práce: Bakalářská
Pracoviště: Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce: 2020

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá vlivem fyzikální struktury (drsnosti) povrchů povlakovaných a nepovlakovaných destiček firmy HOFMEISTER s.r.o. Její součástí je měření kontaktních úhlů diiodmethanu a ultračisté vody na jejich površích analyzátozem tvaru kapek KRÜSS DSA30 metodou sedící kapky a následným výpočtem volných povrchových energií pomocí metody OWRK v softwaru ADVANCE. Provedené experimenty ukazují, že v případě lineárně strukturovaného povrchu je měření kontaktního úhlu ovlivněno směrem pozorování vzhledem k linii povrchové struktury.

Bibliographical identification

Author: Daniel Saran
Name of the work: The influence of the physical structure of surface on wettability
Type of the work: Bachelor thesis
Workplace: Department of Physical chemistry
Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of the presentation: 2020

Abstract:

This bachelor thesis deals with the influence of the physical structure (roughness) of surface of coated and uncoated plates, made by HOFMEISTER s.r.o. Thesis includes measurement of the contact angles of diiodomethane and ultrapure water on surfaces by Drop Shape Analyzer KRÜSS DSA30 with the method of sessile drop, followed by calculation of surface free energy with OWRK method in ADVANCE software. Performed experiments showed that in case of linear structured surface is measurement of the contact angle affected by direction of view due to surface structure line.

OBSAH

ÚVOD	7
TEORETICKÁ ČÁST	8
1. FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ	8
1.1 Mezimolekulární interakce	9
1.2 Povrchové napětí	10
1.3 Gibbsova energie a fázové rozhraní	12
1.4 Laplaceova rovnice pro zakřivený povrch	13
2. POVRCHOVÁ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK	13
3. SMÁČENÍ POVRCHŮ	15
3.1 Youngova rovnice	17
3.2 Adhezní a kohezní práce	18
3.3 Vliv drsnosti na proces smáčení	20
4. NEPŘÍMÉ METODY PRO ZJIŠTĚNÍ POVRCHOVÉ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK	22
4.1 Zismanova metoda	22
4.2 Fowkesova metoda	23
4.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda (OWRK)	25
4.4 Stavová rovnice (EoS)	26
5. METODY MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU	27
5.1 Přímé metody	28
5.2 Nepřímé metody	29
PRAKTICKÁ ČÁST	31
6. MATERIÁLY	31
7. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	32
8. MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE A SOFTWARE	33
8.1 KRÜSS DSA30	33
8.2 ADVANCE software	34
9. POSTUP MĚŘENÍ	35
10. VÝSLEDKY A DISKUZE	36
10.1 Geometrický popis povrchů	36

10.2	<i>Volná povrchová energie destiček</i>	47
10.3	<i>Hystereze úhlu smáčení</i>	54
11.	DISKUZE	58
	ZÁVĚR	60
	SUMMARY	61
	CITOVANÁ LITERATURA	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ	64

ÚVOD

Smáčení (a nesmáčení) povrchů je velmi klíčový problém v přírodě a různých odvětvích průmyslu i v běžném životě lidí. Příkladem výskytu tohoto jevu mohou být kapky insekticidů rozlévající se po listech, nebo samočisticí schopnost rostlin při deštích způsobená jejich hydrofobicitou. Odpozorované jevy z přírody i poznatky získané z výzkumných laboratoří jsou aplikovány do průmyslu, kde se intenzivně využívají ony vědomosti o chování rozhraní pevné látky/kapaliny/plynu, jako například ve farmaceutickém průmyslu, kde smáčivost léčiv rozhoduje o jejich bezchybné dopravě do místa určení v těle a následným dokonalým rozpadem. Pokračovat lze přes potravinářský, fotografický, papírenský průmysl, strojírenství i zemědělství až po lakýrnictví, kde jev smáčení hraje důležitou roli v nanášení barev na požadované materiály, kde je jev smáčení úzce spojen s mechanickou úpravou materiálu – úprava drsnosti. Všechny tyto obory pracují s vícefázovými systémy a musí se vypořádat s problémy, které probíhají na hranici jednotlivých objemových fází, nazývané fázové rozhraní. I když rozhraní povrchů materiálů hraje zásadní roli v moderních technologiích, lidstvo tento problém studuje a využívá již dlouhá staletí. Záznamy sahají až do časů Římské říše, kde se člověk pokoušel zklidnit vodu rozlitím oleje po jejím povrchu, ale začátky studia povrchů jako vědní disciplíny se datují až od roku 1774 experimenty Benjamina Franklina, zaměřenými na pochopení vlastností olejových monovrstev na povrchu vody.

Jeden ze způsobů, jak měřit smáčivost povrchů je změření kontaktního úhlu kapaliny na povrchu pevného materiálu a následný výpočet volné povrchové energie podle vhodného modelu. I když je problém povrchové energie studován již zmíněná dlouhá staletí, v případě pevných látek zatím neexistuje zcela spolehlivé řešení problému jejího přesného měření. Důvodem je řada špatně postižitelných faktorů, které významně ovlivňují hodnotu volné povrchové energie. Ty nejvýznamnější představují chemická a fyzikální nehomogenita povrchu. Tato bakalářská práce je zaměřena právě na studium vlivu fyzikální nehomogenity povrchu – jeho drsnosti – na proces smáčení a následný výpočet hodnoty volné povrchové energie.

TEORETICKÁ ČÁST

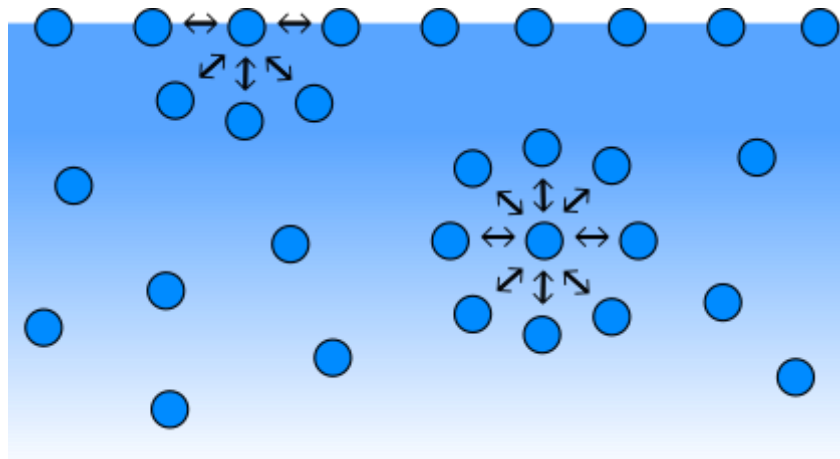
1. Fázové rozhraní

Pojem fázové rozhraní představuje místo dějů řady fyzikálních či chemických procesů, které se dějí všude kolem nás – v našem těle, v jídle a pití, v rostlinách, zvířatech, rybách, hmyzu a mikrobech, nebo také v autech, půdě, atmosféře či v průmyslu. Občas přítomnost fázového rozhraní citelně neovlivňuje změnu chování systému, ale v mnoha případech má rozhraní významnou, ne-li dominantní roli na chování systému. Příkladem důležitosti této role může být katalyzátor, který je nedílnou součástí aut už několik desetiletí. Plyny, které se tvoří za běhu motoru, přijdou do kontaktu s povrchem katalyzátoru, který je tvořen kovy a oxidy kovů. Zde proběhne velké množství reakcí během pár milisekund, které vedou ke kompletní oxidaci plynů a tím k čistšímu životnímu prostředí [1].

Tyto procesy probíhají na hranici dvou objemových fází, nazývané fázové rozhraní. Objemové fáze jsou části zkoumaného systému, ve kterých se jejich vlastnosti mění spojitě v prostoru, nebo jsou konstantní. Při pohledu na fázové rozhraní z makroskopického hlediska se tyto vlastnosti systému mění skokem. Z mikroskopického hlediska se vlastnosti mění spojitě, rozhraní má určitou tloušťku několika molekulárních průměrů a tedy i určitý objem [2]. Mezifázový povrch je tedy možné definovat jako vrstvu mezi fázemi s konečnou tloušťkou a spojitě se měnícími vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou zároveň odlišné od vlastností obou stýkajících se fází [3]. Podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází se fázová rozhraní rozlišují na rozhraní pevné látky/kapaliny (S/L), pevné látky/plynu (S/G), pevné látky/pevné látky (S/S), kapaliny/plynu (L/G) a kapaliny/kapaliny (L/L), přičemž poslední dvě bývají označovány jako pohyblivé rozhraní – jejich tvar lze měnit bez narušení rovnováhy v soustavě.

V systémech, u kterých podíl počtu molekul v povrchu ve srovnání s počtem molekul v objemové fázi nelze zanedbat, je právě sledován vliv molekul v povrchu na chování celého systému [2]. Molekuly v povrchu (též na fázovém rozhraní) tvoří nenasycené molekulární silové pole spojením různých mezimolekulárních interakcí uvnitř systému. Tyto mezimolekulární interakce tvoří u kapalin a plynů nerovnoměrné silové rozložení a výsledkem je vtahování molekul z povrchové fáze do objemové fáze. Rozložení molekul z povrchu se tak

neustále mění. U pevných látek tento přesun molekul v povrchu do objemové fáze nenastává v důsledku ukotvení molekul v krystalické mřížce a jediným pohybem je jejich vibrace. Následkem vzniku těchto nenasycených molekulárních interakcí je i zvýšení hustoty termodynamických funkcí [3].



Obrázek 1 Znárodnění mezimolekulárních sil v objemové a povrchové fázi (systém l/pára)

Na Obr. 1 jsou vyobrazeny rozdílné interakce mezi molekulami v povrchové části a objemové části systému kapaliny/páry, kdy molekula na povrchu má jen část sousedů, zatím co molekula v objemové části je sousedy obklopena ze všech stran. Z energetického hlediska má molekula v povrchu větší energii než molekula v objemové fázi. Z toho vyplývá, že přesunutí molekuly z objemové fáze na povrch, čímž se zvětší plocha povrchu, vyžaduje zvýšení energie molekuly z objemové fáze dodáním určité práce [2].

1.1 MEZIMOLEKULÁRNÍ INTERAKCE

Fázové rozhraní je založeno na chování molekul stýkajících se fázi. Tyto molekuly jsou ovlivňovány silami, které pramení z meziatomárních nebo mezimolekulárních interakcí. Tyto síly se rovněž podílí na makroskopických vlastnostech a chování látky (např. výparné teplo, neideální chování a kondenzace plynů) i na jevech na fázových rozhraních (např. mezifázové napětí, smáčení a rozestírání, adheze a koheze, atd). Meziatomární nebo mezimolekulární interakce se odlišují podle toho, zdali se jedná o částice (molekuly nebo atomy) bez elektrického náboje, polární nebo nepolární, nebo částice s elektrickým nábojem.

Mezi částicemi bez elektrického náboje se uplatňují tři typy interakcí: Keesomovy interakce (mezi dvěma permanentními dipóly), Debyeovy interakce (mezi permanentním a indukovaným dipólem) a Londonovy (disperzní) interakce (mezi dvěma fluktuací náboje vzniklými dipóly). Ve všech zmíněných interakcích je přitažlivá energie mezi dvěma molekulami rovná vztahu:

$$u = -konst \cdot r^{-6}, \quad (1)$$

kde veličina u představuje přitažlivou energii mezi molekulami, r je vzdálenost mezi molekulami a $konst$ je konstanta úměrnosti (charakterizuje interagující molekuly a je rozdílná pro různé interakce; u disperzních interakcí se konstanta nazývá Londonova konstanta C).

Při velmi malých vzdálenostech dochází k vzájemnému elektrostatickému odpuzování elektronových obalů interagujících molekul. Potom celková energie působení mezi molekulami v závislosti na vzdálenosti středů molekul je popisována vztahem pro Lennard-Jonesův potenciál:

$$u = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}. \quad (2)$$

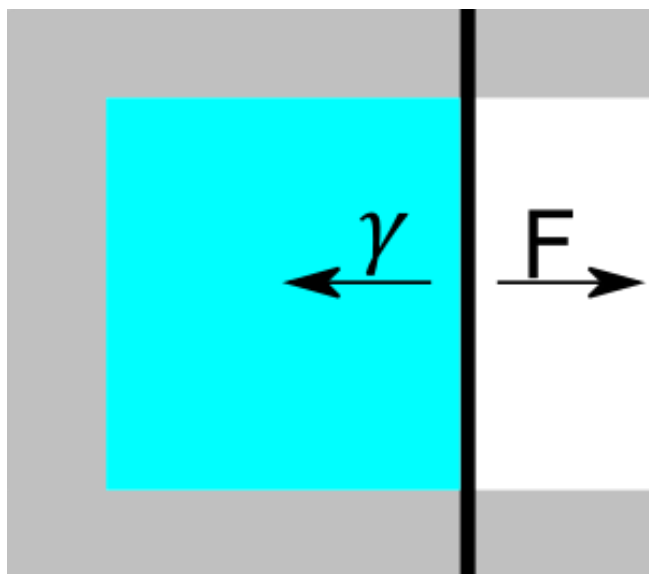
Ze tří uvedených typů, které se vyskytují různě, nejvíce převládají Londonovy disperzní síly. Například u nepolárních uhlovodíků dosahují až stoprocentního podílu [2].

1.2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

Molekuly kapaliny drží pospolu pomocí mezimolekulárních přitažlivých sil. Plošná síla působící na povrchu kapaliny proti objemové fázi tak působí proti zvětšení plochy daného povrchu. Této plošné síle se jinými slovy říká povrchové napětí a energie potřebná pro tento proces se nazývá povrchová energie. Nevyvážené síly na povrchu systému způsobují zaujmutí co nejmenší plochy kapaliny – což způsobuje kulovitý tvar kapiček vody, jelikož koule má nejmenší plochu pro daný objem [4]. U kapalin jsou síly působící směrem ven z kapaliny zanedbatelné, to má za následek, že povrchová energie je rovna povrchovému napětí a zároveň je tato veličina jasně definovaná a dobře měřitelná (Wilhelmyho metoda, metoda du Noüyova kroužku) [1].

Termín „povrchové napětí“ nebo „volná povrchová energie“ je vhodný pouze pro fázové rozhraní, kde jedna z fází je plyn, přičemž „povrchové napětí“ je vhodnější pro systém kapalina/plyn a „volná povrchová energie“ pro systém pevná látka/plyn. Pro další rozhraní mezi kondenzovanými fázemi, jako jsou kapalina/kapalina, kapalina/pevná látka nebo pevná látka/pevná látka je přesnější pojem „mezifázové napětí“ nebo „mezifázová volná energie“ [5]. Povrchová energie nebo také volná povrchová energie je definována jako práce potřebná ke zvětšení povrchu izotermicky a vratně o jednotku plochy [4], a její jednotkou je $J \cdot m^{-2}$. Schematicky lze ukázat soustavu kapaliny, která je ve styku se svojí párou (Obr. 2). Má-li se pak zvětšit plocha mezifázového rozhraní, musí se přenést shodný počet molekul z fáze objemové, do fáze povrchové, což právě znamená, že se musí vykonat potřebná práce, která

působí proti silám kohezním mezi molekulami kapaliny. Z tohoto příkladu plyne, že kapalina má v mezifázi vyšší molární volnou energii než ve své objemové fázi [6].



Obrázek 2 Představa systému L/pára a zvětšení plochy vůči působení povrchovému napětí

Povrchové napětí (γ) je síla na jednotku délky fázového rozhraní, která je imaginární linií nakreslenou na povrchu, což lze vztahem vyjádřit jako:

$$\gamma = \frac{F}{\delta x}. \quad (3)$$

Jednotka povrchového napětí podle systému jednotek SI je $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, jelikož je tato jednotka velkého rozměru (pro představu povrchové napětí rozhraní vzduch/voda je při pokojové teplotě rovna přibližně $0,072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$), velice často se setkáváme s její menší verzí a to $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [1]. Ve starší literatuře jsou uváděny jednotky dyn/cm , kdy 1 dyn/cm je roven $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Toto povrchové napětí se podle Fowkesovy teorie, který dokončil myšlenku pánů Girifalca a Gooda, dělí na dva příspěvky, a to polární γ^p a disperzní γ^d . Chemické složení povrchu určuje relativní přínos každé komponenty k povrchovému napětí. Polární komponenta zahrnuje různé polární molekulové interakce, zahrnující vodíkové vazby, dipólovou energii, zatímco disperzní komponenta zahrnuje Londonovy disperzní přitažlivé interakce. Oby tyto komponenty jsou aditivní a lze je tak sčítat [4]:

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d. \quad (4)$$

Povrchová energie pevných látek není tak lehce měřitelná a lze ji měřit pouze nepřímo, nebo za určitých speciálních podmínek, jako například za teplot blízkých bodu tání, kdy je pevná látka (kov) schopná plastické deformace a až poté se může povrchová energie jevit podobně jako u kapalin. Metody pro stanovení povrchového napětí pevných látek vychází z měření kontaktního úhlu, měření kapilárních sil atd. Tyto metody a postupy neuvažují nehomogenitu

povrchu a z nich vycházející jevy (adsorpce, deformace povrchu), ale pracují s ideálním a chemicky homogenním povrchem [7].

1.3 GIBBSOVA ENERGIE A FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ

Pro jakýkoli systém, který je v rovnováze, je volná (Gibbsova) energie minimální. Když však systém obsahuje rozhraní, je rozumné předpokládat, že ono dané rozhraní bude přispívat volné energii a tento příspěvek bude funkcí plochy A rozhraní. Můžeme předpokládat, že tento příspěvek bude mít tvar [4]:

$$G = \gamma \cdot A + \text{další podmínky.} \quad (5)$$

Jinými slovy se dá říct, že volná energie G je energie úměrná k počtu molekul převedených z objemové fáze na povrch. Převedením molekul do povrchové fáze vznikne plocha A nového fázového rozhraní. Konstanta úměrnosti γ v této rovnici představuje povrchové napětí, nebo mezifázové napětí. Když je systém v rovnováze, tak povrchová energie musí být pozitivní. Kdyby byla negativní, tak zvětšení plochy by vedlo ke snížení volné energie a tím by se plocha povrchu spontánně zvětšila [1].

Všechna volná energie systému se skládá z energie objemové fáze a povrchové fáze kapaliny. Energie povrchové fáze je rovná volné povrchové energii na jednotku plochy G_S vynásobená plochou povrchu:

$$dG = G_S dA. \quad (6)$$

Zkombinováním rovnic (5) a (6) získáme novou rovnici (7), která říká, že volná povrchová energie čisté látky je rovná jejímu povrchovému napětí.

$$G_S = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,P} = \gamma \quad (7)$$

V předešlém textu byla rozebírána povrchová energie pro kapaliny. Pevné látky mohou být popsány jejich volnou povrchovou energií a povrchovým napětím taktéž, ale není to tak jednoduché, jako pro kapaliny [4]. Pro kapaliny byla představa povrchového napětí jako tečné síly, stejné ve všech směrech a ve všech místech povrchu, pro pevné látky není tato představa adekvátní, jelikož jejich síla působící v rovině povrchu je jiná v různých místech a směrech [2]. Termín povrchové energie pevných látek si tedy zaslouží vlastní kapitulu a je rozebírán v dalším textu.

1.4 LAPLACEOVA ROVNICE PRO ZAKŘIVENÝ POVRCH

Výše uvedený popis chování fázového rozhraní kapalina/plyn platí pro případ rovinného fázového rozhraní. V případě zakřivení fázového rozhraní (kapka kapaliny) je nutno vzít v úvahu vliv tohoto zakřivení na rovnováhu v příslušném systému. Rovnovážný stav zakřiveného povrchu popisuje Laplaceova rovnice.

Pokud je daný systém v rovnováze, pak musí být i v mechanické rovnováze. Pro zakřivené rozhraní jsou síly povrchového napětí přesně vyváženy rozdílem tlaků na obou stranách rozhraní. Tohle je vyjádřeno Laplaceovou rovnicí pro zakřivený povrch, jako:

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (8)$$

kde r je poloměr kulovitého tvaru rozhraní, index α představuje fázi α – konkávní strana sférického rozhraní, index β představuje fázi β – konvexní strana sférického rozhraní, $P^\alpha - P^\beta$ pak představuje rozdíl tlaků vnější a vnitřní strany sférického rozhraní – kapilární tlak, γ je povrchové napětí kapaliny [1], [8].

Laplaceova rovnice slouží k popisu tvarů mýdlových filmů (a bublin), kde je zajímavá aplikace Laplaceovy rovnice na příkladu, kdy jsou dvě bubliny rozdílné velikosti spojeny trubicí. Člověk by předpokládal, že se menší bublina bude zvětšovat na úkor větší bubliny, ale Laplaceova rovnice předpokládá větší vnitřní tlak v menší bublině, proto se menší bublina bude zmenšovat a větší bublina se bude zvětšovat. Další aplikací může být popis kapilární elevace nebo Kelvinova rovnice, která popisuje účinek zakřivení povrchu na tlak par [1].

2. Povrchová energie pevných látek

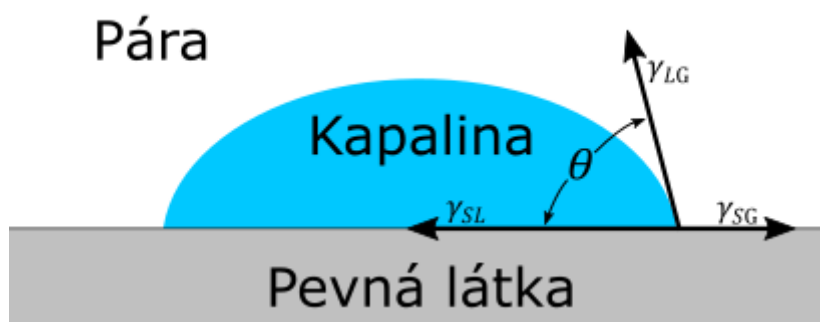
Jak již bylo zmíněno, povrchová energie a popis povrchu pevné látky není jednoduchá záležitost, ať už jej ztěžuje povrch pevné látky, nebo vliv jeho prostředí, kdy může docházet například k samovolným adsorpcím nežádoucích látek z ovzduší. Povrchy pevných látek mohou být pomyslně rozděleny do dvou skupin – skupina materiálů s nízkou povrchovou energií (menší než $100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a s vysokou povrchovou energií (nad $200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Do skupiny s vysokou povrchovou energií se řadí materiály jako jsou kovy a anorganické sloučeniny (oxidy, křemičitany (SiO_2), diamant a nitridy). Do skupiny s nízkou povrchovou energií patří organické látky. Polymery lze klasifikovat do skupiny s nízkou povrchovou energií, ale taky je lze ještě řadit samostatně do tříd s nízkou ($10 - 30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), střední ($30 - 40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a vysokou (větší než $40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) povrchovou energií. Povrchové napětí

polymerů se tedy pohybuje pod $100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, což odpovídá i jejich kritickému povrchovému napětí. Kritické povrchové napětí odpovídá podle Zismanovy teorie takovému povrchovému napětí, kdy kapalina dokonale smáčí povrch pevné látky. K získání hodnoty kritického povrchového napětí je třeba vynést do grafu povrchové napětí různých kapalin ke kosinu kontaktního úhlu θ . Hodnota povrchového napětí, která je z regresní rovnice rovna $\cos \theta = 1$, což odpovídá kontaktnímu úhlu 0° (dokonalé smáčení), je právě hodnota kritického povrchového napětí. Samovolnou vlastností materiálů ze skupiny polymerů, či jiných organických látek (obecně „olejů“), je adsorpce na materiály s vysokou povrchovou energií v důsledku snížení volné povrchové energie systému. Tato spontánní vlastnost má za následek to, proč nezůstane povrch materiálu s vysokou povrchovou energií, který je vystaven normálnímu prostředí, dlouho čistý. Voda a pevné částice organických látek z prostředí se adsorbují na povrchu a tím jej kontaminují. Proto je nutno čistit povrchy materiálů, které jsou určeny k nějaké další povrchové úpravě.

K číselnému vyjádření povrchové energie pevných látek existuje mnoho rovnic spojených s kontaktním úhlem či jinými parametry. V Youngově rovnici (9), kde její pravá strana může být spočtena změřením povrchového napětí kapaliny a kontaktního úhlu, pak stále zůstávají dvě neznámé, γ_{SG} a γ_{SL} .

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Právě k výpočtu veličiny γ_{SG} je potřeba znát γ_{SL} . Proto bylo vytvořeno mnoho modelů k získání hodnoty povrchové energie z měření kontaktního úhlu [4]. γ_{LG} je povrchové napětí kapaliny (kapalina/pára), γ_{SG} je povrchové napětí na rozhraní pevná látka/pára, γ_{SL} je povrchové napětí na rozhraní pevná látka/kapalina a θ je rovnovážný kontaktní úhel.



Obrázek 3 Schématické znázornění třífázového rozhraní

Zmíněný rovnovážný kontaktní úhel se uvažuje pro povrch, který má ideální vlastnosti (dokonale hladký, chemicky homogenní, hydrofobní, nízkoenergetický povrch). Na reálném povrchu, oproti ideálnímu, existuje spousta energetických stavů, které jsou odděleny

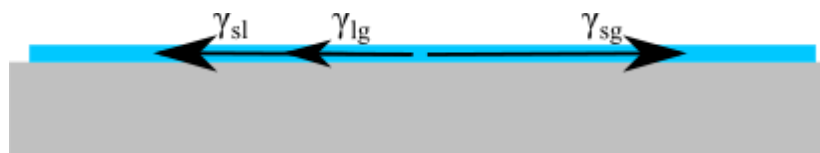
energetickými bariérami, což je vliv fyzikální a chemické nehomogenity povrchu. Tyto bariéry mají za následek, že nelze změřit rovnovážnou hodnotu kontaktního úhlu, a proto se využívá dynamických metod měření. Tyto metody dokáží změřit tzv. hysterezi kontaktního úhlu, která je určena jako rozdíl maximální a minimální hodnoty kontaktního úhlu [9], [10].

3. Smáčení povrchů

Důsledek vzájemného silového účinku mezi molekulami kapaliny a pevné fáze je jev smáčení [4]. Základní vlastnosti povrchových jevů použitelných pro jednosložkové soustavy lze v určitých případech také použít i pro soustavy vícesložkové. Musí se ovšem brát v úvahu zvláštnosti způsobené částečnou vykompenzovaností mezimolekulárních interakcí dle molekulární příbuznosti povahy fází.

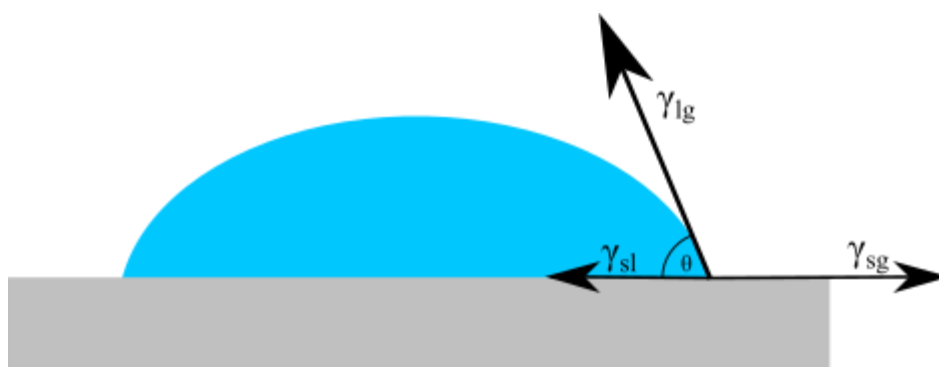
Smáčivost je schopnost kapaliny se po daném povrchu materiálu rozestřít, resp. k němu přilnout. Tato schopnost vychází právě z povrchových energií, kdy povrchová energie je kvantitativní charakteristikou energetických bilancí smáčení i vlastnosti daného povrchu. Nanese-li se na povrch pevné látky kapka kapaliny, vzniknou tři styčné plochy fázového rozhraní – mezi pevnou látkou a plynem, kapalinou a plynem a kapalinou a pevnou látkou, kterým odpovídají příslušné povrchové napětí γ_{SG} , γ_{LG} a γ_{SL} . Křivka, na které se daná fázová rozhraní nacházejí, se nazývá jako linie smáčení (uzavřenou linii smáčení pak nazýváme obvod smáčení) [3]. Úhel θ , hlavní parametr popisující smáčivost, se nazývá úhel smáčení (kontaktní úhel) a je svírán mezi rozhraními kapalina-plyn a pevná látka-kapalina [3]. Kapalina na povrchu materiálu nemá jednotné chování a popisují se 4 možné situace:

Dokonalé smáčení (rozestírání) – kapalina se dokonale rozprostře po povrchu materiálu, tzv. rozestření. Kontaktní úhel je roven 0° .



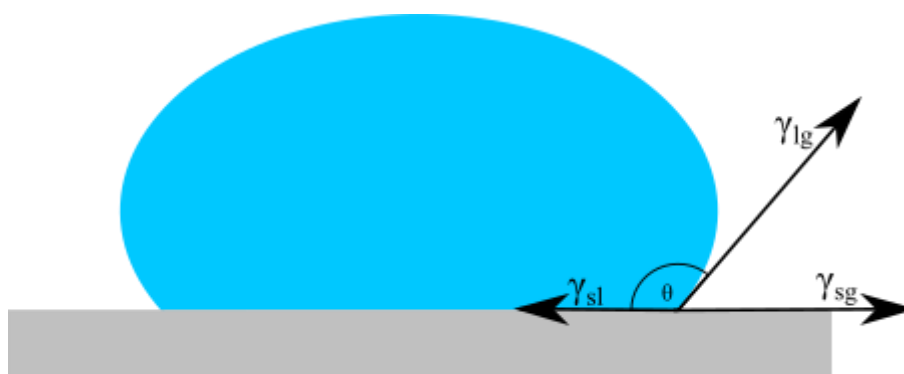
Obrázek 4 Představa dokonalého smáčení

Dobré smáčení – u tohoto smáčení se nejedná o rozestírání, kapka kapaliny zaujme na povrchu rovnovážný tvar, jehož hodnota kontaktního úhlu spadá mezi hodnoty 0° a 90° .



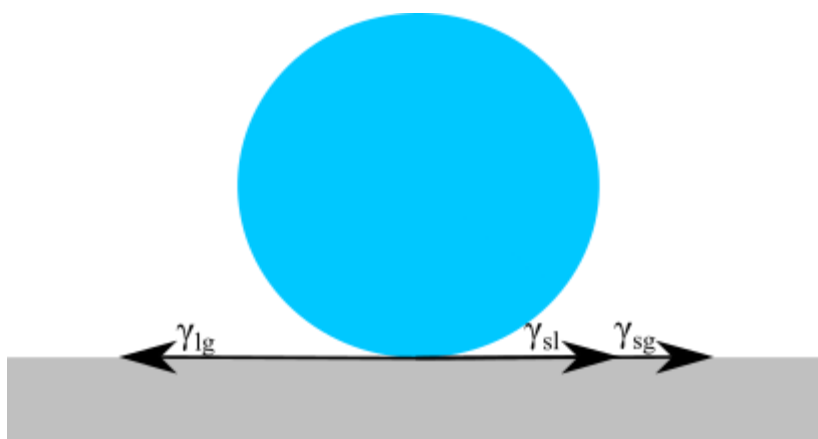
Obrázek 5 Představa dobrého smáčení

Špatné smáčení (nesmáčení) – hodnota kontaktního úhlu se pohybuje mezi 90° a 180° .



Obrázek 6 Představa špatného smáčení

Dokonalé nesmáčení – limitní případ špatného smáčení. Jeho hodnota kontaktního úhlu je rovna 180° [2]. Úhel 180° nelze však díky gravitaci dosáhnout, proto se v praxi udává maximální hodnota 160° .



Obrázek 7 Představa dokonalého nesmáčení

3.1 YOUNGOVA ROVNICE

Jak již bylo zmíněno, hodnoty mezifázových energií rozhodují o chování kapky na povrchu tuhé látky, která poté zaujme sféroidní či eliptický tvar, či se rozetře do souvislé vrstvy. Aby tedy kapka kapaliny zaujala určitý tvar, musí být povrchová energie tuhé látky menší, než je součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina.

$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad (10)$$

Daný tvar kapky je charakterizován kontaktním úhlem (úhlem smáčení) θ , jehož velikost je dána rovnovážnou podmínkou, známou pod názvem Youngova rovnice: součet vektorů mezifázových napětí je nulový [4]. Když vektory mezifázových napětí uvažujeme jako síly, vynaložené kolmo k jednotce délky obvodu smáčení a působící ve směru tečny k odpovídajícím rozhraním, pak tedy můžeme napsat podmínku rovnováhy těchto sil, jakou vyjadřuje Youngova rovnice (9) [3].

Pro úhel smáčení vyjádřením z Youngovy rovnice plyne:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (11)$$

Pro tento tvar Youngovy rovnice byly vzneseny pochybnosti, které se týkají hodnot γ_{SG} , γ_{LG} a γ_{SL} , jelikož není jasné, zda mohou být považovány za reálné síly, působící na obvod smáčení. K přesnějšímu vyjádření tohoto kvantitativního vztahu mezi rovnovážnou hodnotou úhlu smáčení a velikostmi povrchových napětí fázových rozhraní může sloužit analýza závislosti Helmholtzovy energie soustavy na tvaru kapky za konstantního objemu. Tento krok však zahrnuje řadu matematického odvozování, který opět vede k základnímu tvaru Youngovy rovnice [3].

Podle velikosti kontaktního úhlu plynoucího z Youngovy rovnice, rozlišujeme kapaliny, které povrch pevné látky

- a) smáčejí – platí že $\gamma_{SG} > \gamma_{LG}$ a ostrý úhel smáčení $0^\circ < \theta < 90^\circ$
- b) nesmáčejí – platí že $\gamma_{SG} < \gamma_{LG}$ a tupý úhel smáčení $90^\circ < \theta < 180^\circ$

Povrchy pevných látek, které jsou smáčené kapalinami se nazývají lyofilní (z řeckého lyos = kapalina, filo = miluji), pro případ vody platí hydrofilní. Povrchy, které jsou nesmáčené kapalinami, se nazývají lyofobní (fobo = nenávidím), pro vodu platí hydrofobní [4]. Mezi látky mající hydrofobní povrch patří pevné uhlovodíky a jejich fluorované deriváty, listy rostlin, chitinová pokrývka hmyzu, kůže živočichů. Jako příklad hydrofilních látek může být křemen, sklo, oxidy a hydroxidy kovů, oxidované minerály atd. O vztahu vody k povrchu látky se často rozhoduje na základě měření kontaktního úhlu sevřeného povrchem kapky vody s povrchem

pevné látky na vzduchu. Toto měření nedokáže říct, zdali je povrch oleofilní či oleofobní a proto existuje způsob srovnávání nazývaný selektivní smáčení. Selektivní smáčení nastává při rovnováze mezi povrchem rozhraní dvou nemísitelných kapalin, například vody a uhlovodíku („olej“), a povrchu pevné látky. Po nanesení obou kapalin na povrch jsou kapaliny ve styku a konkurují si. Výsledkem je ustanovení ostrého úhlu smáčení kapalinou, která má větší příbuznost s daným povrchem. Výsledkem je, že pokud voda selektivně smáčí pevný povrch, tím že vytěsňuje nepolární látku a sama se lépe rozestírá, pak je povrch hydrofilní (oleofobní). Pokud je povrch smáčený nepolárním uhlovodíkem, tudíž polární voda je vytěsňována nepolární kapalinou, potom je povrch nazýván jako hydrofobní (oleofilní). Je-li povrchová energie pevné látky větší, než je součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina,

$$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad (12)$$

poté nemůže být splněna rovnovážná podmínka za žádných existujících fyzikálních podmínek. Pro $\cos \theta$ v tomhle případě vychází z Youngovy rovnice výsledek větší než jedna, rovnováha se tudíž nemůže ustálit a kapka kapaliny vytvoří na povrchu pevné látky souvislou vrstvu. Rozhraní pevná látka-plyn je nahrazeno dvěma rozhraními – rozhraním pevná látka-kapalina a kapalina-plyn; součet energií těchto rozhraní je menší, než energie původního rozhraní [4].

3.2 ADHEZNÍ A KOHEZNÍ PRÁCE

Lze si představit dva sloupce, reprezentující fázi α a β , které jsou v kontaktu se svými styčnými plochami, dávající rozhraní $\alpha - \beta$, pak po jejich rozdělení od sebe zanikne ono rozhraní a vzniknou dvě nové rozhraní mezi $\alpha - \omega$ a $\beta - \omega$, přičemž fáze ω reprezentuje fázi kolem sloupců. Práce, která je potřebná na provedení této operace, se nazývá adhezní práce (adhezní energie) $W_a^{\alpha\beta}$ [1]. Adhezní práce je definována jako práce izotermního rozdělení dvou kondenzovaných fází podél mezifázového povrchu s jednotkovou plochou [3]. Veličina je vztažená na jednotku plochy, obvykle $J \cdot m^{-2}$. Rovnice vyjadřující dané odebrané nebo přidané příspěvky každého rozhraní je následující [1]:

$$W_a^{\alpha\beta} = -\gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\alpha\omega} + \gamma^{\beta\omega}. \quad (13)$$

Pokud je namísto dvou odlišných fází jenom jeden sloupec stejnorodé kapaliny, který je rozdělen na dvě části, bude tak vykonána kohezní práce (kohezní energie) $W_k^{\alpha\alpha}$ s jednotkou $J \cdot m^{-2}$ [1]. Kohezní práce je vztah mezi povrchovou energií a energií přitažlivosti molekul v objemové fázi. Definovat ji lze jako práci, kterou je nutné vykonat ve vratném izotermickém

procesu dělení sloupce jednotkového průřezu na dvě poloviny. Jelikož se jedná o dělení na dvě nové jednotkové plochy, může se rovnice zapsat jako dvojnásobek povrchového napětí [3]:

$$W_k^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\omega}. \quad (14)$$

Když je jedna z kapalných fází nahrazena fází pevnou, může se tak zkombinovat rovnice o adhezní práci s rovnicí pro kontaktní úhel. Tato vzniklá rovnice se běžně nazývá rovnicí Younga a Duprého:

$$W_{SL} = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (15)$$

Význam této rovnice spočívá v souvislosti adhezní práce se snadno měřitelnými veličinami povrchového napětí plyn-pevná látka γ_{LG} a kontaktního úhlu θ , než měření nepřístupných mezifázových napětí, které zahrnují pevný povrch [1].

Při dokonalém smáčení neboli rozestírání, dochází k neustálení rovnovážného úhlu smáčení a vede k vytvoření tenkého filmu. Změnu energie soustavy při pokrývání jednotkového povrchu pevné látky rovinnou vrstvou kapaliny popisuje veličina rozestíracího koeficientu (také práce rozestírání) W_s . Tato energie je hybnou silou procesu rozestírání, kdy daná síla působí směrem kolmo k jednotce délky obvodu smáčení podél povrchu pevné látky a je rovna $W_s = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$. Porovnáním rovnice pro adhezní práci W_a (13) s vyjádření Youngovy rovnice (11), se dostane výraz, který umožňuje experimentálně určit adhezní práci na rozhraní pevná látka-kapalina:

$$\cos \theta = \frac{W_a - \gamma_{LG}}{\gamma_{LG}}. \quad (16)$$

Pokračuje-li se s úpravami a nahradí se povrchové napětí kapaliny vztahem pro její kohezní práci W_k (14), převede se tvar Youngovy rovnice na:

$$\cos \theta = \frac{2 \cdot W_a - W_k}{W_k}, \quad (17)$$

z čehož poté odpovídají následující podmínky pro nesmáčení $W_a < \frac{W_k}{2}$, pro smáčení $\frac{W_k}{2} < W_a < W_k$ a pro rozestírání podmínka $W_a > W_k$. Určení rozestíracího koeficientu W_s může být určeno jako rozdíl mezi prací adhezní a kohezní $W_s = W_a - W_k$ [3].

Aby kapalina mohla smáčet povrch pevné látky, měla by mít menší povrchovou energii, než je povrchové napětí pevné látky. Toto je důvodem různých povrchových úprav plastů, kdy se snaží o zvýšení povrchové energie. Většina organických kapalin snadno smáčí povrchy kovů, na druhou stranu mnoho organických substrátů má povrchové napětí menší, než mají běžné kapaliny. To vysvětluje fakt, proč organické kapaliny, jako například epoxidy, výborně smáčí povrchy kovů, ale mají slabší přilnavost na neupravených polymerních substrátech (např. PE, PP, fluoroplasty (teflony)) [4].

3.3 VLIV DRSNOSTI NA PROCES SMÁČENÍ

Drsnost povrchu neboli její mikrogeometrie má nevyhnutelný vliv na proces smáčení. Každý reálný povrch, se kterým se lze setkat v běžném životě, má nějaký svůj profil a není dokonale hladký. Struktura povrchu se může považovat za soubor mikroskopických rýh s určitou hloubkou H a šířkou d , kdy $H = \left(\frac{d}{2}\right) \operatorname{tg} x$ a x je úhel mezi idealizovaným rovinným povrchem a boční stranou rýhy. Skutečná plocha povrchu S_{skut} je plocha, která je tvořena drsnostmi, a tudíž bude její hodnota nabývat větších rozměrů, než je plocha ideální (daná geometrickými rozměry fázového rozhraní) S_{id} . Vztah, který dává do poměru idealizovaný a skutečný povrch se nazývá koeficient drsnosti:

$$k_d = \frac{S_{\text{skut}}}{S_{\text{id}}} = \frac{\frac{d}{\cos x}}{d} = \frac{1}{\cos x}. \quad (18)$$

Pánové Wenzel a Derjagin upravili vztah pro adhezní práci, při styku kapaliny s povrchem reálné pevné látky na tvar:

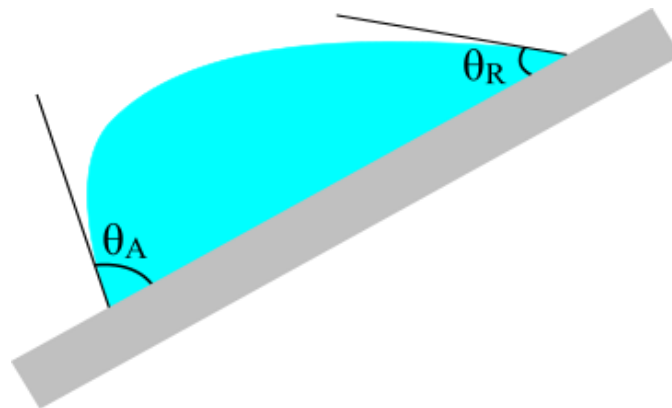
$$W_a = k_d \cdot (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) + \gamma_{LG}, \quad (19)$$

kdy je poté střední (efektivní) hodnota kosinu úhlu smáčení rovna:

$$\cos \theta = \frac{k_d \cdot (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG} \cdot \cos \theta} = \frac{\cos \theta}{\cos x}. \quad (20)$$

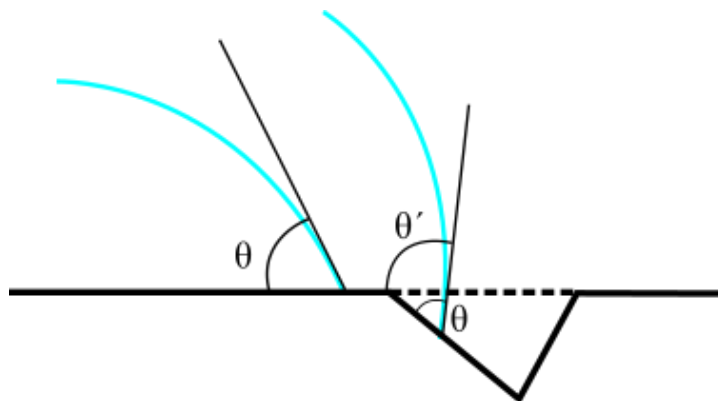
Z uvedené rovnice se dá vyčíst vztah smáčení pevného povrchu kapalinou k drsnosti povrchu. Platí, že pokud kapalina daný povrch smáčí (hodnota kontaktního úhlu je menší než 90°), pak drsnost povrchu smáčení zlepšuje, pokud však kapalina pevný povrch nesmáčí (hodnota kontaktního úhlu je větší než 90°), drsnost bude proces smáčení zhoršovat. Jako ukázkou v praxi lze uvést natírání dřevěných desek plotu barvou, kdy barva smáčí plochu dřeva, ale před samotným nátěrem se povrch obrousí smirkovým papírem, aby se odstranily nečistoty, ale zároveň se zdrsnil povrch a barva tak lépe držela. Vliv drsnosti na proces smáčení není tak jednoduchý, jak bylo naznačeno, což dokládá řada experimentálních výzkumů [3]. Při dostatečně velké skutečné ploše povrchu, to znamená při adekvátní drsnosti povrchu, může při velkém kontaktním úhlu kapalina přemostřovat póry a tím v nich uzavírat vzduch, který má poté vliv na celý systém. Tento vliv může působit buď pozitivně, a to tím, že bude přispívat hydrofobicitě povrchu, nebo negativně tvořit tzv. povrchové defekty, které jsou důsledkem snížení vazebných sil, což může vést například k nedokonalému nátěru [4], [11]. Drsnost povrchu (zejména povrchu, který je tvořen soustavou paralelních rýh, vzniklých při mechanických úpravách) je také spojena se zesilujícími účinky hystereze při smáčení [3].

Hystereze smáčení se jasně projevuje při kontaktu kapaliny s povrchem pevné látky, který je spolu s nanesenou kapkou nakloněn (Obr. 8). Objevuje se však i při kontaktu kapaliny s povrchem pevné látky, který je pokryt rýhami nebo vrypy (Obr. 9). Při daném kontaktu kapaliny s povrchem existuje několik stálých (metastabilních) úhlů smáčení, které se liší svou velikostí od rovnovážného úhlu. Rozdíl hodnot úhlů smáčení na nakloněném povrchu vzniká mezi úhlem natékání θ_A (nebo taky postupujícím úhlem), který je v „čele“ kapky a úhlem odtékání θ_R (ustupujícím úhlem), který je ve vrchní části nakloněné kapky. Daný rozdíl úhlu může být až 50° ve prospěch úhlu natékání. Hystereze je spojená s drsností povrchu, ale taky i s adsorpcí nečistot na povrchu, chemickou nestejnorodostí apod [3], [12].



Obrázek 8 Tvar kapky na nakloněném povrchu

Samotný vliv drsnosti povrchu na hysterezní jevy lze vysvětlit na Obr. 9 - na kapce kapaliny na rovném povrchu (myšleno zdánlivě rovném; reálný povrch obsahuje nerovnosti). Když je kapka umístěna na okraj rýhy, začne se do ní „přelévat“, což má za následek zvětšení zdánlivého úhlu smáčení θ' , oproti skutečnému úhlu smáčení θ , který odpovídá idealizovanému rovinnému povrchu. Když poté existuje povrch s větším množstvím těchto rýh, dojde k rozdílu mezi středními velikostmi postupujícího a ustupujícího úhlu. Hysterezní jevy pak mají za následek zhoršení smáčení a s tím spojené znesnadnění měření kontaktních úhlů.

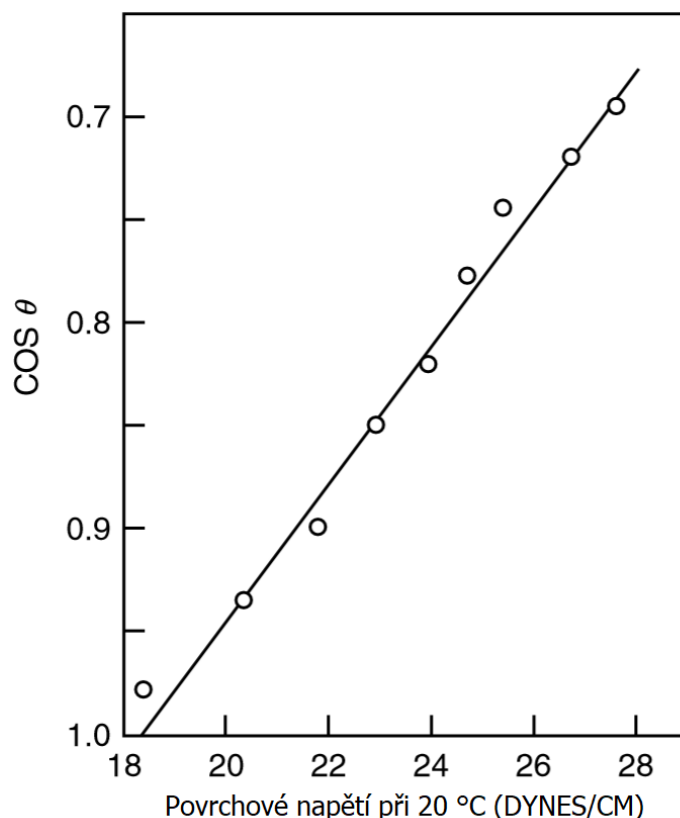


Obrázek 9 Přelévání kapky do nerovnosti povrchu

4. Nepřímé metody pro zjištění povrchové energie pevných látek

4.1 ZISMANOVA METODA

Zismanova metoda patří mezi nejstarší a zároveň nejjednodušší metody odhadnutí volné povrchové energie pevných povrchů. Začátky Zismanových studií sahají do roku 1950, kdy prováděl řadu experimentů smáčení na povrchu polytetrafluorethylenu (PTFE) pomocí alkylovaných n-alkanů, alkylovaných benzenů a dialkylovaných etherů. Pomocí těchto pokusů dokázal lineární závislost (Obr. 10) mezi kosinem kontaktního úhlu $\cos \theta$ a povrchovým napětím kapaliny γ_L pro n-alkany. Graf je v literatuře známý jako Zismanův graf a slouží jako metoda k odhadu povrchového napětí povrchů pevných látek. Podobný graf byl získán i pro alkylované benzeny a dialkylované ethery, avšak při použití dalších kapalin, jako jsou například ketony, estery, amidy nebo voda, graf ztrácí na své linearitě.



Obrázek 10 Zismanův graf pro smáčení povrchu PTFE; upraveno z [13]

Zisman připisuje linearitu grafu interakci Londonových sil rozpouštědla s povrchem PTFE. U polárních kapalin s vysokým povrchovým napětím, které jsou jmenovány na konci

předchozího odstavce, je odchylka od linearity podle Zismana způsobována silnými intermolekulárními interakcemi, jako jsou dipolární interakce a vodíkové vazby v rozpouštědlech. Průsečík s pomyslnou osou x , vynesenu v bodě $\cos \theta = 1$, který odpovídá u PTFE zhruba hodnotě povrchového napětí 18 mN/m, je definován jako kritické povrchové napětí γ_c pevné látky. Kapaliny mající povrchové napětí menší, než je kritické povrchové napětí, budou povrch pevné látky plně smáčet, zatím co kapaliny s vyšším povrchovým napětím budou na povrchu pevné látky vytvářet kapky s nenulovým kontaktním úhlem. Kritické povrchové napětí je jinými slovy maximální povrchové napětí, při kterém kapalina ještě dokonale smáčí povrch a také je empiricky blízko povrchovému napětí pevné látky.

Další experimenty Zismana, spolu s Ellisonem a Foxem, s povrchem PTFE, na němž byly naadsorbované tři monovrstvy *n*-alkanů s různými koncovými skupinami CH_3 , CHF_2 a CF_3 , kdy čtvrtou skupinu tvořil CF_2 , který je zároveň hlavní složkou PTFE ukázaly, že kritické povrchové napětí adsorbovaných vrstev klesá v pořadí $\text{CH}_3 > \text{CF}_2 > \text{CHF}_2 > \text{CF}_3$ a průsečíkem s pomyslnou osou x v bodě $\cos \theta = 1$ bylo určeno kritické povrchové napětí skupiny CF_3 . To je zároveň velmi podobné hodnotě volné povrchové energie perfluoroekosanu ($\text{C}_{20}\text{F}_{42}$), která byla stanovena Nishinem a spol. měřením dynamického kontaktního úhlu s vodou a diiodomethanem. Tato shoda výsledků demonstruje, že hodnota povrchového napětí může být odhadnuta z Zismanova grafu i pro modifikované povrchy.

Je nutno zmínit, že Zismanova metoda kritického povrchového napětí je omezena pouze na povrchy s nízkou hodnotou povrchové energie a na organické látky, kde dominantní interakcí jsou van der Waalovy síly a s uvažováním této limitace je Zismanova metoda stále používána pro povrchy s nízkou volnou povrchovou energií [13].

4.2 FOWKESOVA METODA

Fowkesova teorie byla průkopnickou teorií v rozdělení povrchového napětí na příspěvky různého charakteru a stala se základem ostatních teorií. Fowkes předpokládal, že povrchové napětí pevné látky nebo kapaliny je součtem nezávislých komponent, které svojí individuální molekulární interakcí stojí za výsledkem celkové povrchové energie [13]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^k + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots, \quad (21)$$

kde γ^d označuje disperzní (Londonovy interakce) složku povrchové energie, γ^k označuje polární (Keesomovy interakce) složku, γ^h označuje vodíkové můstky, γ^i označuje indukční složku (indukované Debyeovy síly) povrchové energie, γ^{ab} označuje interakci kyseliny a zásady [9], [14].

Fowkes také označuje Londonovy disperzní síly, které působí vždy přitažlivě neohledě na druh látky nebo chemické složení, za jediné interakce, spadající do disperzní složky γ^d . Londonovy síly vznikají z interakce mezi kolísajícími elektronovými dipóly a indukovanými dipóly sousedících atomů nebo molekul. Díky tomuto sloučení podobných interakcí se předešlá rovnice (21) značně zjednoduší [13], [14]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n. \quad (22)$$

Fowkesova teorie vychází ze tří rovnic. První rovnicí, ze které vychází, je Youngova rovnice (9), druhou rovnicí je Dupreho definice adhezní energie (13) a třetí rovnicí je samotná Fowkesova teorie o adhezní energii mezi pevnou látkou a kapalinou, jež může být rozdělena do disperzních a polárních (nedisperzních) příspěvků, interagujících jako $\gamma_s^d - \gamma_l^d$ a $\gamma_s^n - \gamma_l^n$. Fowkes podle své původní teorie uvažoval pouze s disperzní komponentou povrchového napětí, které byly způsobovány Londonovými disperzními silami. Tento model existuje v materiálech všech typů a vystupuje jako přitažlivé síly na rozhraní pevná látka-kapalina. Adhezní práce z disperzních interakcí byla termodynamicky odvozena za využití rovnice geometrického průměru v závislosti na Berthelotově pravidle. Vyjádřením pomocí mezifázového napětí pro systém pevná látka-kapalina je rovnice:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}, \quad (23)$$

kde γ_s^d je disperzní složka povrchového napětí (povrchové energie) pevné látky a γ_s^d je disperzní složka povrchového napětí (povrchové energie) kapaliny. Zkombinujeme-li tuto rovnici (23) s Youngovou rovnicí (9), dostaneme vztah:

$$W_a = \gamma_L \cdot (\cos \theta + 1) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}, \quad (24)$$

který slouží k vypočtení velikosti disperzní části celkové povrchové energie γ_s^d právě tehdy, když jsou hodnoty $\theta, \gamma_l, \gamma_l^d$ předem známy z experimentálního stanovení. Použije-li se k měření velikosti kontaktního úhlu nepolární kapalina, to znamená, že kapalina má pouze disperzní komponentu ($\gamma_L^p = 0; \gamma_L^d = \gamma_L$), rovnice přejde do nadcházejícího vztahu:

$$\gamma_S = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta)^2}{4}. \quad (25)$$

Závěrem lze tedy říct, že rovnice (23 a 24) Fowkesovy teorie jsou platné tehdy, když je pevná látka i kapalina nepolární [15], [16].

4.3 OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE METODA (OWRK)

Metoda OWRK představuje další vývoj Fowkesovy teorie k zjištění volné povrchové energie pevných látek z měření kontaktního úhlu. Ke svému výpočtu využívá naměřeného kontaktního úhlu kapalin, lišící se svou polaritou a výsledná hodnota volné povrchové energie je rozdělena na polární a disperzní příspěvek [10].

Podle Youngovy rovnice (9) zde existuje vztah mezi kontaktním úhlem θ , povrchovým napětí kapaliny γ_L a mezipovrchovým napětí systému pevná látka/kapalina γ_{SL} a právě ono mezipovrchové napětí je neznámou, kterou je potřeba zjistit. OWRK metoda je rozšířením Fowkesovy teorie, kdy počítá mezipovrchové napětí na základě interakcí mezi povrchem pevné látky a dvou různých kapalin [10]. Owens a Wendt předpokládali, že povrchové napětí pevné látky a kapaliny je členěno na dva příspěvky, kterými je disperzní příspěvek a příspěvek vodíkových můstků. V ten samý čas, Rabel a Kaelble publikovali velmi podobnou rovnici, s rozdílem, že rozdělovali povrchové napětí pevné látky na disperzní a polární komponentu. Později se oba předpoklady spojily v OWRK metodu a příspěvky tak lze napsat jako [13]:

$$\begin{aligned}\gamma_S &= \gamma_S^d + \gamma_S^p, \\ \gamma_L &= \gamma_L^d + \gamma_L^p\end{aligned}\quad (26)$$

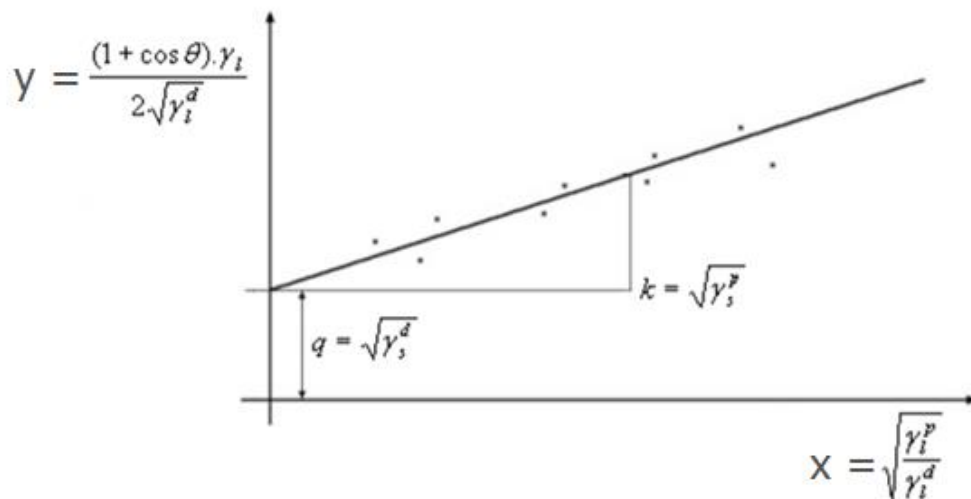
Předpokládá se, že interagují disperzní složky obou fází i polární složky obou fází, avšak nedochází k interakcím mezi disperzní a polární složkou mezi fázemi. Tyto interakce jsou vyjádřeny disperzním γ^d a polárním γ^p příspěvkem k volné povrchové energii:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot (\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}) \quad (27)$$

Po dosazení této rovnice (27) do Youngovy rovnice (9) a sérii matematických úprav se dostane vztah:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L}{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d}, \quad (28)$$

z jejíž lineární regrese, dle rovnice $y = kx + q$, lze graficky získat pomocí směrnice podíl polární komponenty povrchové energie pevné látky [17].



Obrázek 11 Lineární regrese podílu polární komponenty povrchové energie; upraveno z [18]

Použité kapaliny k měření volné povrchové energie musí být minimálně dvě, musí se znát jejich disperzní a polární složka a také musí splňovat rozdílnou polaritu vůči sobě [10].

4.4 STAVOVÁ ROVNICE (EOS)

Metoda stavové rovnice je naprosto odlišná od ostatních metod pro získání hodnoty povrchového napětí z měření kontaktního úhlu. Předpokládá, že velikost mezifázového napětí γ_{SL} je výsledkem pouze působení povrchového napětí pevné látky γ_S a kapaliny γ_L ($\gamma_{SL} = f(\gamma_{SG}, \gamma_{LG})$). Metoda byla vymyšlena Neumannem, proto ji lze najít i pod názvem Neumannova stavová rovnice. Neumann a spol. zformulovali tři verze stavové rovnice. První rovnice vycházela ze znalostí Zismanových dat, zahrnujících osm povrchů s nízkou hodnotou povrchového napětí. Podle Girifalca a Gooda může být mezifázové napětí pevné látky/kapaliny formulováno jako:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2 \cdot \varphi_{SL} \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}}, \quad (29)$$

kde φ_{SL} je charakteristická konstanta systému a je rovna jedné, právě když interagují podobné typy molekul a není velký rozdíl mezi γ_{SV} a γ_{LG} , což odpovídá Berthelotovu kombinačnímu pravidlu. Zpravidla je ale tato konstanta neznámá, když jde o měření povrchového napětí povrchu pevné látky. Neumann a spol. vymyslel křivku závislosti právě mezi φ_{SL} a mezifázovým napětím γ_{SL} s předpokladem, že kritické povrchové napětí pevné látky je rovno kritickému povrchovému napětí získaného z Zismanova grafu, určenou rovnicí:

$$\varphi_{SL} = -0,00775 \cdot \gamma_{SL} + 1, \quad (30)$$

kde konečný tvar výrazu pro mezifázové napětí je dán kombinací předešlé rovnice (30) s rovnicí:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{LG}} - \sqrt{\gamma_{SG}})^2}{1 - 0,015 \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}}} \quad (31)$$

Tento tvar rovnice (31) umožňuje získání povrchového napětí pevné látky s použitím pouze jedné kapaliny.

Další dvě stavové rovnice byly vymyšleny ze sběru většího množství dat povrchů a použitých kapalin.

$$W_{SL} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{SG} - \gamma_{LG})^2} \quad (32)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{SG} - \gamma_{LG})^2} \quad (33)$$

kde $\beta = 0,0001247 (m^2/mJ)^2$.

$$W_{SL} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} \cdot (1 - \beta_1 \cdot (\gamma_{LG} - \gamma_{SG})^2) \quad (34)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} \cdot (1 - \beta_1 \cdot (\gamma_{LG} - \gamma_{SG})^2) \quad (35)$$

kde $\beta_1 = 0,0001057 (m^2/mJ)^2$.

Koeficienty β a β_1 byly změřeny experimentálně pomocí patnácti povrchů pevných látek, na kterých se měřily kontaktní úhly s několika kapalinami. Neumann a Kwok navrhli také úpravu těchto koeficientů, aby dosáhli přesnějšího výpočtu povrchové energie. Později předvedli, že navzdory třem různým stavovým rovnicím, které se od sebe liší koeficienty a formulacemi, dosáhli vždy stejné hodnoty volné povrchové energie γ_{SG} , pomocí různých experimentů měření kontaktního úhlu [13].

5. Metody měření kontaktního úhlu

Pro získání hodnoty volné povrchové energie pevné látky výpočtem z předešlých nepřímých metod zbývá získání kontaktního úhlu experimentální cestou. Metody měření kontaktního úhlu je složité rozdělit do různých kategorií, skrz situaci, že existují statické a dynamické metody, rychlé a pomalé nebo staré a nové metody. Pomyslně je lze rozdělit na přímé metody, do kterých lze klasifikovat metodicky jednoduché a historicky nejstarší metody, kdy získání hodnoty kontaktního úhlu závisí z velké části i na zkušenostech laboranta, a nepřímé metody, do kterých patří metody novější a složitější. U těchto metod se měří jiné určité veličiny, které nás potom přivedou k hodnotě kontaktního úhlu. Tyto metody pak lze rozdělit na statické

a dynamické metody podle toho, zdali je potřeba měřit kontaktní úhel pro systém v rovnováze s nepohyblivým fázovým rozhraním (statické), nebo nerovnovážený stav systému s pohyblivým fázovým rozhraním (dynamické) [2], [8].

5.1 PŘÍMÉ METODY

Do kategorie přímých metod se řadí časově nejstarší a nejjednodušší metody pro získávání kontaktního úhlu, jako je měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce, měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo měření úhlu smáčení na bublině přilínající k pevné látce ponořené do kapaliny. Principem metod je přímé pozorování kontaktního úhlu mikroskopem s goniometrickým okulárem, proto se těmto metodám říká také „přímé goniometrické metody“ a lze sem i zařadit metodu analýzy profilu kapka ADSA, nebo v současnosti je profil kontaktního úhlu snímán videokamerou a vyhodnocován z fotografií [2].

5.1.1 NAKLÁNĚJÍCÍ SE DESTIČKA

Principem měření kontaktního úhlu touto metodou je vytvoření destičky z materiálu, který chceme zkoumat a ponořením jej do kapaliny. Destička je poté nakláněna až do té doby, než je povrch kapaliny na jedné straně destičky vodorovný až ke straně destičky. V tom okamžiku je mezi vodorovnou hladinou kapaliny a stranou destičky svírán kontaktní úhel θ [2].

5.1.2 ANALÝZA PROFILU TVARU KAPKY (ADSA)

Metoda analýzy profilu tvaru kapky se stala nejdominantnější metodou ve zjišťování kontaktního úhlu, kvůli své přesnosti, jednoduchosti a všestrannosti. Tato metoda je také velmi vhodná pro automatizaci pomocí počítače, kdy dochází k pozorování kapky videokamerou. Metoda je založená na matematickém porovnávání mezi skutečným tvarem kapky a teoretickým modelem daným Laplaceovou – Youngovou rovnicí [19], metodou elipsy, metodou kruhu a dalšími [13].

Nejpoužívanější modifikací metody je „metoda sedící kapky“, která patří pod statické metody a měří kontaktní úhel až po ustanovení rovnováhy. Tato metoda je založená na snímání tvaru kapky, který je vyfocen videokamerou a převeden digitálně na monitor počítače. Kapka kapaliny je na pevný povrch položena dutou jehlou. Analýza obrazu je automatická, a tak poskytuje vysokou reprodukovatelnost výsledků a přesnost stanovení je kolem 1° při správném nastavení modelu kapky.

Aby byl výsledek reprodukovatelný a zároveň vypovídal o homogenitě povrchu pevné látky, tak by průměr kapky měl být v rozmezí 2 – 6 mm (aby nebyla velikost kapky příliš ovlivňována gravitací), rozdíly mezi naměřenými úhly by neměly být větší než 2°, kapky by měly být umístěny na různé části zkoumaného povrchu a počet měření by měl být mezi pěti až deseti. Výstupem z analyzátoru tvaru kapky není jen hodnota kontaktního úhlu, ale následně i dopočtené hodnoty volné povrchové energie, či povrchových napětí. Metoda ADSA je vhodná jak pro velmi nízké hodnoty povrchových napětí, tak i pro velmi vysoké hodnoty povrchových napětí. K samotnému měření postačuje malé množství kapalin. Další výhodou metody je měření i při obtížných podmínkách, jako je zvýšený tlak, teplota, měření viskózních roztoků [13].

5.2 NEPŘÍMÉ METODY

Nepřímé metody měření kontaktního úhlu zahrnují metody měřící jiné veličiny, než je samotný kontaktní úhel. Mezi takové veličiny může patřit například hmotnost nebo objem u visící kapky. Mezi nejznámější metody patří tenziometrické metody jako Wilhelmyho metoda, či kapilární elevace.

5.2.1 WILHELMYHO PLÁTEK

Wilhelmyho metoda slouží k nepřímému zjištění povrchových napětí kapalina-plyn nebo kapalina-kapalina, statického a dynamického kontaktního úhlu. K samotnému experimentu je zapotřebí zkoumaný materiál opracovat do tvaru destičky s jasně definovatelnými rozměry a její tloušťka musí být zanedbatelná oproti délkám hran. Poté je destička zavěšena na velmi přesné elektronické mikrováhy nad hladinu kapaliny a zvážena (referenční hmotnost destičky). Kapalina je umístěna v nádobce, která stojí na posuvné plošině. Destička je následně spuštěná na hladinu kapaliny, kde se zvýší její hmotnost a určí se hodnota postupujícího kontaktního úhlu při jejím zanořování. Při měření ustupujícího kontaktního úhlu, je proces opačný – destička je ponořena do určité hloubky, kde je zvážena (referenční hmotnost) a následně je destička vytažena pohybem posuvné plošiny směrem dolů a je vytahován až do doby, kdy se jeho hmotnost změní skokově, to je v době, kdy se meniskus odtrhne od kapaliny. V obou případech na vzorek působí síly gravitace (g) a Wilhelmyho síly F_w a obecně pro statickou metodu (destička je přesně v kontaktu s hladinou kapaliny) platí, že:

$$F_w = \Delta m \cdot g = \cos \theta \cdot \gamma_{LV} \cdot 2 \cdot (d + l) \quad (36)$$

kde výraz Δm je změnou hmotnosti vzorku, g je tíhové zrychlení, l je délka hrany destičky (styčná plocha s kapalinou), d je tloušťka destičky, γ_{lv} je povrchové napětí kapaliny a F_w je Wilhelmyho síla.

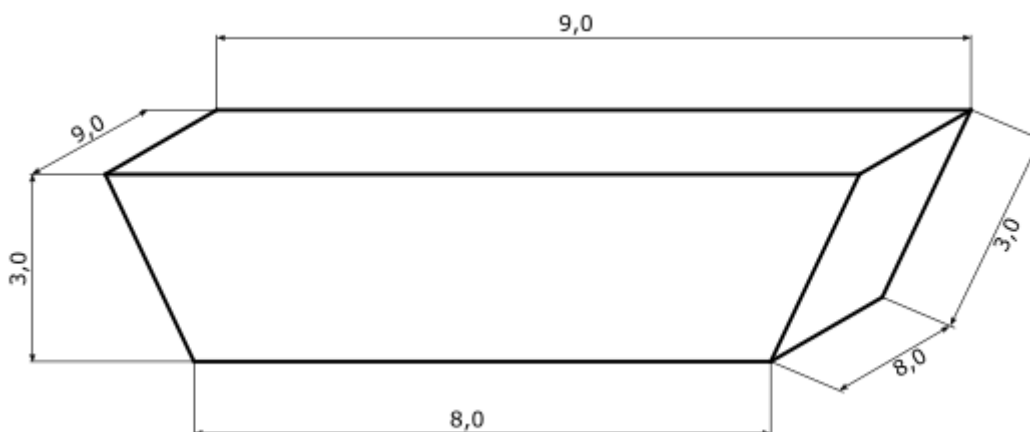
Kontaktní úhel změřený Wilhelmyho metodou patří mezi nejpřesnější dosažitelné hodnoty. Je to způsobeno pečlivým a přesným měřením sil (vážení je dobře zvládnutá metoda) a tenziometr nemá možnosti tolika chyb, například vliv jehly na tvar kapky, identifikace baseline (hranice mezi sedící kapkou a povrchem pevné látky) a šumů, jako jiné přístroje. Hlavní nevýhodou Wilhelmyho metody je potřebná úprava vzorku do určitého tvaru, potřebného k měření. Povrch musí být rigidní a homogenní na obou dvou stranách plátku.

Wilhelmyho metoda je také používána pro měření povrchového napětí kapalin, avšak zde musí být předem známá hodnota kontaktního úhlu destičky s kapalinou. To lze vyřešit použitím zdrsňelého povrchu platinového či iridiového plátku, který je výborně smáčen a tvoří tak kontaktní úhel roven nule [13].

PRAKTICKÁ ČÁST

6. Materiály

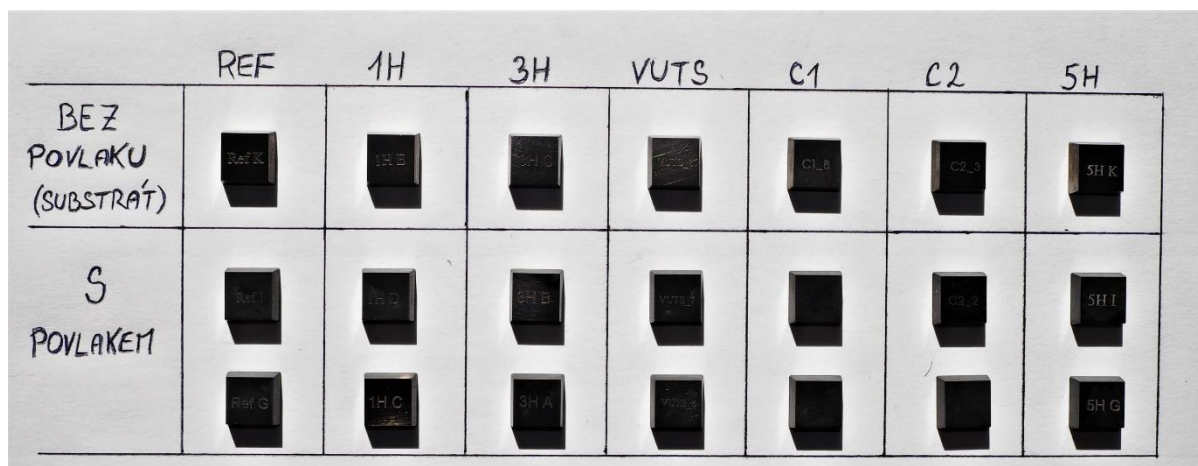
Vzorky, použité pro tuto bakalářskou práci, byly vyrobeny a dodány plzeňskou firmou HOFMEISTER s.r.o. Jedná se o sadu destiček s rozměry 9 x 9 x 3 mm, které se od sebe liší svou povrchovou úpravou, kdy každá povrchová úprava má ještě svoji povlakovanou a nepovlakovanou verzi. Obě verze destiček mají základní substrát tvořený slinutým karbidem na bázi WC + Co (cca 8 %), povlakovaná verze má navíc na substrátu deponovanou vrstvu povlaku 4. generace zvanou nACRO4 s tloušťkou zhruba 3 μm , která se skládá z nanokrystalických zrn AlCrN, které jsou zabudované do amorfni matrice Si₃N₄.



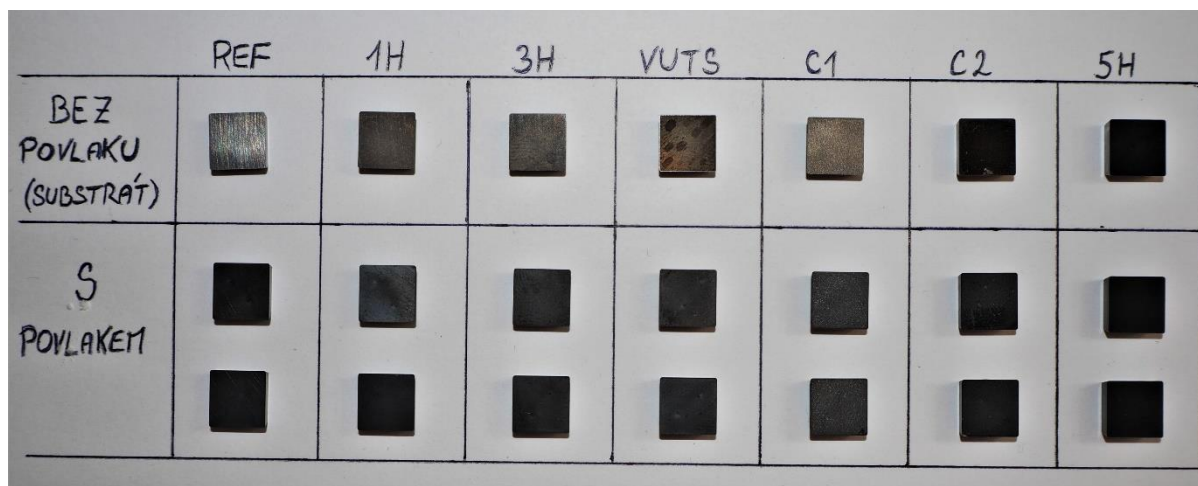
Obrázek 12 Okótovaný náčrt destičky

Tento nanokompozitní povlak je složen z více vrstev, kdy první adhezni vrstvu tvoří nitrid chromu, na kterou se následně nadeponuje gradientní povlak AlCrN. Na gradientní vrstvu se poté nanese velmi tenké nanovrstvy povlaku AlCrN. Finální vrstvou je nanokompozitní povlak nc-AlCrN/a-Si₃N₄, tvořící kvartérní (čtyřsložkový) nanokompozit. Na tvorbě nanokompozitní struktury se podílí křemík, jehož přidávání do CrAlN může významně ovlivnit velikost zrn, fázové složení, a mechanické vlastnosti povlaku a obecně také slouží ke zlepšení nitridických povlaků. Všeobecně platí, že kvartérní nanokompozitní povlaky mají lepší vlastnosti jako ternární povlaky, typu TiAlN nebo CrAlN, v důsledku vyšší tvrdosti, houževnatosti, odolnosti proti korozi, vyšší teplotní odolnost až do 1100 °C.

Povlakování materiálů se používá k dosažení vyšší ochrany nástrojových materiálů a zlepšit užitkové vlastnosti materiálů, jako je tvrdost, otěruvzdornost a odolnost proti vysoké teplotě [20].



Obrázek 13 Fotografie horní části destičky s označením vzorku



Obrázek 14 Fotografie spodní části destičky s úpravou povrchu.

7. Použité chemikálie

Použitou výpočetní metodou pro získání hodnot volné povrchové energie byla v této bakalářské práci teorie OWRK. Pro tuto teorii bylo potřeba vybrat dvě kapaliny, lišící se svojí polaritou. Zvolenou vhodnou nepolární kapalinou pro zjišťování hodnot kontaktních úhlů byl diiodmethan (Sigma-Aldrich s.r.o.; 99 %), díky své nulové hodnotě polárního příspěvku k povrchovému napětí, a polární kapalinou byla ultračistá voda (vodivost $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Srovnání příspěvků a hodnot samotného povrchového napětí lze vidět tabulce č. 1.

Tabulka č.1: Srovnání povrchových napětí a jejich příspěvků obou zvolených kapalin [21].

Kapalina (20 °C)	Disperzní příspěvek [γ^d] = mN/m	Polární příspěvek [γ^p] = mN/m	Povrchové napětí [γ] = mN/m
Voda	21,8	51,0	72,8
Dijodmethan	50,8	0,0	50,8
Ethylenglykol	29,0	19,0	48,0

Ethylenglykol (Lach-Ner s.r.o.; 99,80 %) měl být třetí kapalinou k měření kontaktních úhlů, ale jeho přítomnost při měření způsobovala vyšší odchylky hodnot volné povrchové energie a jeho nestálost na vzduchu (přijímání vlhkosti) neumožňovala měření při delším časovém intervalu. Proto byla tato kapalina vyřazena a není dále v textu zmiňována.

8. Měřicí přístroje a software

Pro měření kontaktního úhlu byl k dispozici přístroj firmy KRÜSS GmbH s označením KRÜSS DSA30 v propojení s počítačem, ve kterém se nacházel nainstalovaný software ADVANCE (verze 1.4.1.2) stejnojmenné firmy, který sloužil k vyhodnocování jak tvaru kapky, a tedy kontaktního úhlu, tak i k výpočtu hodnot volné povrchové energie z naměřených úhlů smáčení.

8.1 KRÜSS DSA30

Drop Shape Analyzer 30, česky analyzátor tvaru kapky, nabízí spolehlivé a přesné měření kontaktních úhlů, volné povrchové energie pevných látek a povrchového napětí kapalin. Přístroj je vybaven počítačově ovladatelnou plošinou na vzorky, kterou lze pohybovat ve třech osách – k a od objektivu, vlevo a vpravo od objektivu a nahoru a dolů. Dále přístroj nabízí automatické dávkování až čtyř testovacích kapalin, které dokáže dávkovat s vysokou přesností a zajistit tak větší reprodukcibilitu hodnot kontaktního úhlu. Zařízení umožňuje, pro velkou sérii vzorků, dostat vzorek do předem nastavené pozice, vytvořit kapku zvolených parametrů a jedním kliknutím kontaktní úhel vyhodnotit. Kromě zautomatizování celého měření nabízí přístroj také manuální dávkování kapek pomocí mikrostříkaček Hamilton, které bylo využito pro účely této bakalářské práce. Dále analyzátor obsahuje čočky s 6,5 násobným zvětšením,

digitální kameru s rozlišením 1200 x 800 pixelů při 200 snímcích za sekundu a LED osvětlení, které je umístěno naproti objektivu.



Obrázek 15 KRÜSS DSA30 [10].

8.2 ADVANCE SOFTWARE

ADVANCE je inovativní software určený pro instrumentaci chemie povrchů. Program je rozdělen do pěti částí, kdy na monitoru jsou zobrazovány vždy dvě najednou. V první části programu je příprava měření, kdy si uživatel pojmenuje a popíše své měření, z velmi rozsáhlé nabídky kapalin si vybere tu, se kterou měření probíhá a popřípadě nastaví teplotu, při které experiment běží. Další část se věnuje samotnému měření, kde v levé části okna je zobrazován živý náhled kamery s možnostmi kalibrace nebo natáčení videa. V pravé části je umístěno nastavení automatického pokládání kapek, ovládání posuvné plošiny po všech třech osách a nastavení vyhodnocování obrazu, kde si uživatel vybere metodu dopočítávání tvaru kapky a nastavení „baseline“, což je hranice mezi kapkou a povrchem, a lze nastavit její automatickou detekci programem, nebo manuální detekci uživatelem. Ve třetí části programu jsou v levé části obrazovky v tabulce naměřené hodnoty kontaktních úhlu a v pravé části obrazovky jsou tyto hodnoty vyneseny do grafu. Následující část obsahuje rozhraní pro výběr výpočetní metody volné povrchové energie, výsledky volné povrchové energie s případnými hodnotami disperzní a polární komponenty. V poslední části se nachází jenom rozhraní pro export dat.

Pro experimenty v bakalářské práci bylo použito následující nastavení: Teplota 20 °C, „Manual syringe“ (manuální pokládání kapek), „Fitting method“ (proces vytváření křivky): Ellipse (Tangent-1), „Manual baseline“ (manuální detekce baseline).

9. Postup měření

Měření na analyzátoru tvaru kapek předcházelo očištění povrchu destiček. Prvním pokusem při prvních měření bylo pouhé opláchnutí povrchu ethanolem a vysušení papírovou utěrkou. Tento způsob byl však nedokonalý, protože papírová utěrka zanechávala na drsném povrchu stopy a také docházelo k nedokonalému vysušení ethanolu z dané úpravy, což vedlo k okamžitému roztečení testovací kapaliny po povrchu. Osvědčeným způsobem bylo uskladnění destiček v roztoku ethanolu a následným vysušením v sušárně při 60 °C po dobu patnácti minut a následným „dosušením“ v exikátoru, kde byly destičky do té doby, než byly vyjmuty k měření.

Destičky byly pokládány na pohyblivou plošinu přístroje KRÜSS DSA30. Díky programu ADVANCE se plošina přesunula na požadované místo, následně bylo nutné software zkalibrovat na velikost destičky pro vhodné měřítko a potřebně upravit jas a dopadající světlo do kamery. Program bylo potřeba vždy před měřením s vodou či diiodmethanem seřídit na požadované nastavení, které je uvedeno v kapitole 8.2.

Kapky o objemu 4-5 μl byly pokládány manuálně pomocí Hamiltonovy mikrostríkačky na povrch destičky. Kvůli různým anomáliím na površích destiček kapky ne vždy zaujaly svůj rovnovážný stav, a tak bylo potřeba pokládání opakovat několikrát, dokud nebylo k dispozici alespoň šest reprodukovatelných hodnot, to znamená že se hodnoty úhlů nelišily o víc než $\pm 3^\circ$. Po změření kontaktních úhlů jednou testovací kapalinou se opakoval proces čištění povrchu z prvního odstavce a následovalo stejné měření s druhou testovací kapalinou.

Posledním krokem bylo vyhodnocení výsledků, program ADVANCE je schopen zpracovávat a zobrazovat výsledky okamžitě po selekci vhodných kontaktních úhlů k výpočtu. Pro výpočet volné povrchové energie byla vždy použita metoda OWRK, která byla nejvhodnější pro náš experiment v důsledku její informace o disperzní a polární komponentě.

10. Výsledky a diskuze

10.1 GEOMETRICKÝ POPIS POVRCHŮ

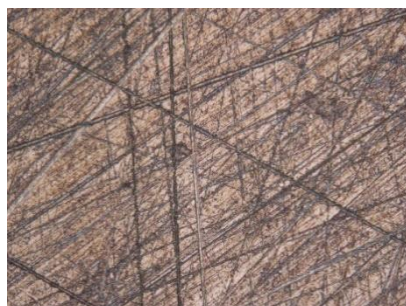
Nadcházející text je slovním popisem tvaru úprav destiček a zároveň slouží jako doprovodný text k fotografiím, které byly pořízeny fotodokumentací v RL (optická mikroskopie v odraženém světle) na katedře Geologie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci, fotoaparátem Olympus Camedia-7070WZ nainstalovaným na polarizačním mikroskopu Olympus BX-50p. Pořízené fotografie byly dostačující pro představení povrchu a vyjádření základních rozměrů jeho struktury.

Rozměry útvarů byly vypočteny na základě faktu, že délka spodní hrany fotografie představuje 0,6 mm ve skutečnosti, při dvoustenásobném zvětšení. U stonásobného zvětšení pak délka spodní hrany představuje 1,2 mm ve skutečnosti. Délka samotné fotografie (i útvary), pak byla změřena pomocí programu Inkscape, kdy její hrana měří 685,8 mm. Když tedy délce 685,8 mm v počítači odpovídá 0,6 mm ve skutečnosti, lze jednoduchou trojčlenkou dosáhnout požadovaných výsledků.

Výsledné rozměry útvarů úprav nelze změřit s velkou přesností, jednak kvůli chybě vzniklé z přepočtu a odhadnutím vzdáleností v grafickém programu, ale také kvůli rozlišovací schopnosti optického mikroskopu, která je zhruba 500 nm. Pro dokonalé změření velikostí útvarů by posloužila konfokální mikroskopie. Tato metoda je časově i finančně náročná, proto bylo vyhotoveno pouze jedno měření, a to pro vzorek s nejjednodušší úpravou z dostupných vzorků s označením VUTS. Výsledky měření z konfokální mikroskopie a mapování pomocí kontaktního profiloměru jsou uvedeny v podkapitole 10.1.1.

Označení vzorků: REF

Povrch destiček označených názvem REF je upraven do zdánlivě hladkého provedení a neobsahuje žádný geometrický vzor. Při bližším pozorování na mikroskopu při dvouseťnásobném zvětšení můžeme pozorovat řadu větších či menších rýh, pokrývajících celou plochu destičky.



Obrázek 16 Úprava destičky REF - bez povlaku; 200x zvětšení

Označení vzorků: 1H

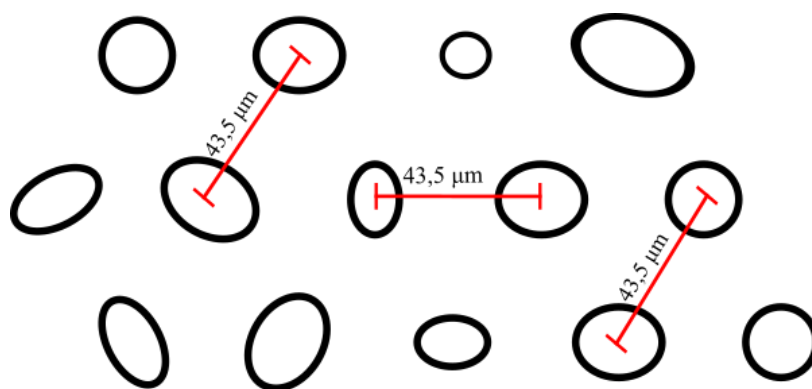
Úprava tohoto povrchu destiček se od předešlého hladkého vzorku liší jemnými výstupky, které jsou pravidelně rozmístěny po celé ploše povrchu. Pomyslně lze umístění těchto útvarů klasifikovat do šestiúhelníku, kdy na každém vrcholu je jeden útvar a uprostřed pomyslného šestiúhelníku se nachází další útvar. Výstupky jsou od sebe stejně vzdáleny, a to zhruba 43,5 μm . Navzájem se liší svou vlastní velikostí, kdy se rozměry pohybují od 14 μm do 23 μm . Na rozdíl od jiných úprav, v tomto případě po nanesení vrstvy povlaku se zdá, že vzorek zjemnil a výstupky jsou hůře pozorovatelné. Na snímcích jsou opět pozorovatelné rýhy, ovšem není jich takové množství, jako na destičkách označených názvem REF.



Obrázek 17 Úprava destičky 1H - bez povlaku; 200x zvětšení



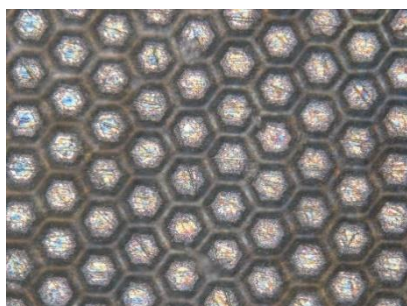
Obrázek 18 Úprava destičky 1H - s povlakem; 200x zvětšení



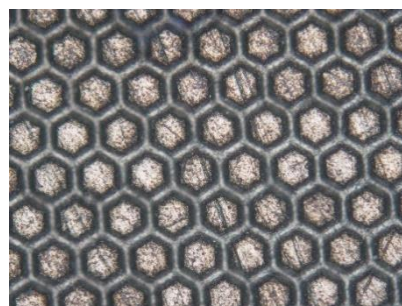
Obrázek 19 Naměřené rozměry na povrchu 1H

Označení vzorků: 3H

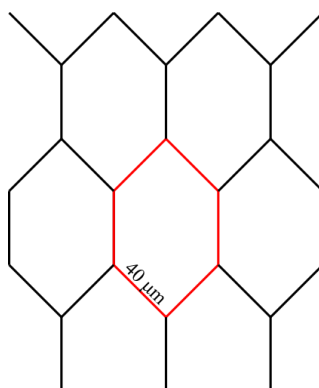
Vzorek úpravy těchto destiček se skládá z pravidelných šestiúhelníků o rozměrech 40,0 μm, jejichž všechny strany a úhly mají stejnou velikost. Při bližším pozorování si můžeme všimnout, že pod danou úpravou, např. na Obr. 20, se taktéž nacházejí v menší míře rýhy, které ale díky značné úpravě vzorku nebudou mít takový vliv na měření, jako u vzorků REF.



Obrázek 20 Úprava destičky 3H – bez povlaku; 200x zvětšeno



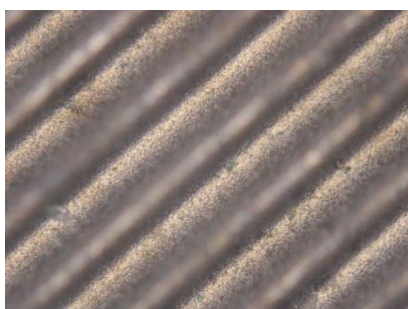
Obrázek 21 Úprava destičky 3H – s povlakem; 200x zvětšeno



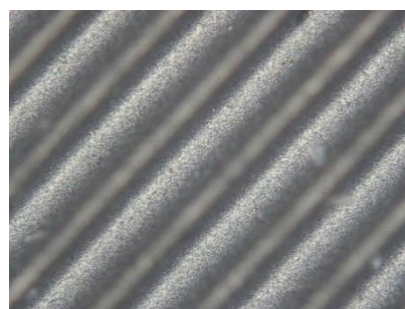
Obrázek 22 Naměřené rozměry na povrchu 3H

Označení vzorků: VUTS

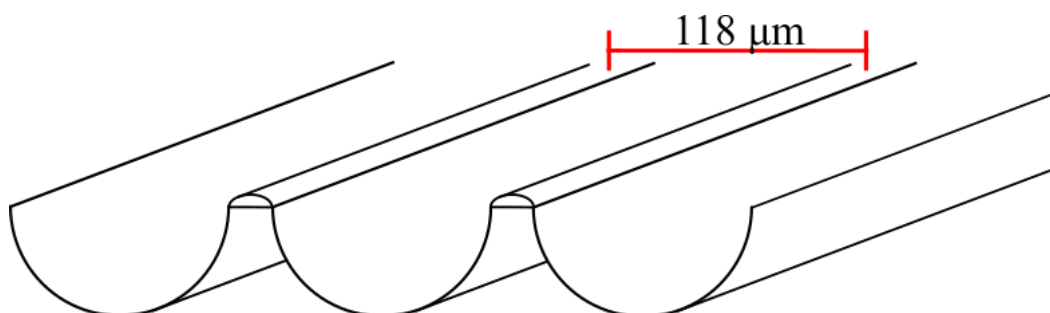
Povrch vzorků s označením VUTS je upraven do vzájemně rovnoběžných žlábků s jemným přechodem, připomínajícím tvar vln, které jsou od sebe vzdáleny 81 μm . Žlábků jsou zároveň rovnoběžné i s uhlopříčkou destičky. Samotný reliéf se zdá být značně vysoký, oproti jiným úpravám. Výška vln je stejná. Podrobnější informace o rozměrech textury se nacházejí v podkapitole 10.1.1.



Obrázek 23 Úprava destičky VUTS - bez povlaku; 200x zvětšeno



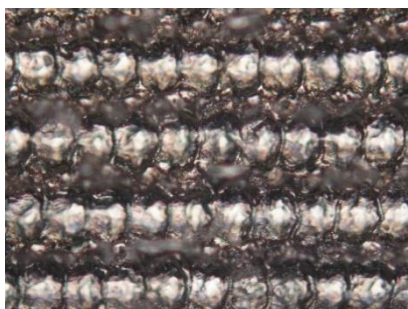
Obrázek 24 Úprava destičky VUTS - s povlakem; 200x zvětšeno



Obrázek 25 Naměřené rozměry na povrchu VUTS

Označení vzorku: C1

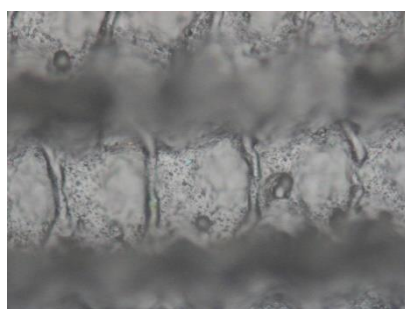
Vzorek povrchu těchto destiček má podobnou úpravu jako VUTS, avšak v tomto případě nejde o takovou hladkou úpravu. Vzorek opět připomíná tvar vln vzdálených od sebe $107,5 \mu\text{m}$, které jsou k sobě rovnoběžné a jsou rovnoběžné s hranou destičky, respektive kolmé s hranou destičky. Díky nízké hloubce ostrosti fotoaparátu je zřejmé, že vlny mají různou výšku (pro jednoduchost je na Obr. 29 stejná výška). Spodní část vzorku je přerušovaná a připomíná vzor svarů, které jsou od sebe vzdáleny průměrně $58 \mu\text{m}$. Z pětisetnásobného zvětšení, na Obr. 28, je vidno, že ani spodní část nemá stejnou výšku a je možné pozorovat určité důlky.



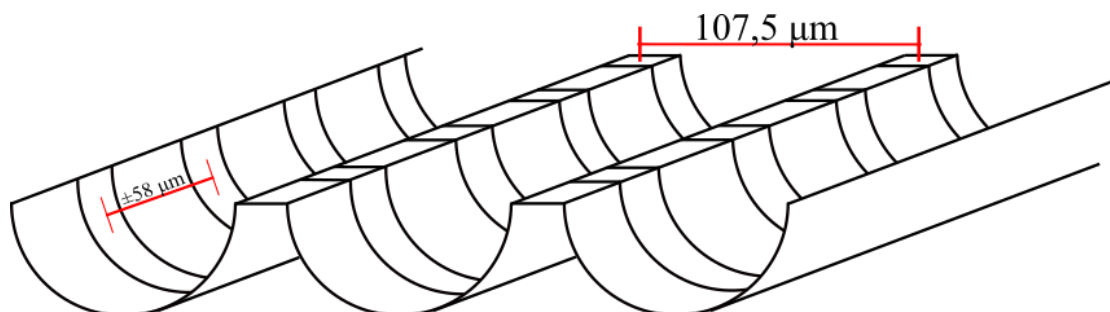
Obrázek 26 Úprava destiček C1 - bez povlaku; 200x zvětšeno



Obrázek 27 Úprava destiček C1 - s povlakem; 200x zvětšeno



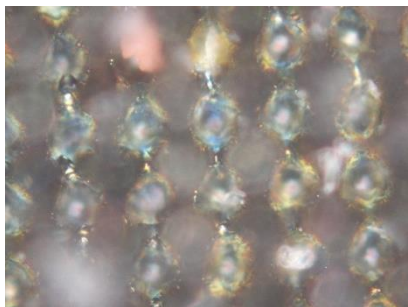
Obrázek 28 Úprava destiček C1 - s povlakem; 500x zvětšeno



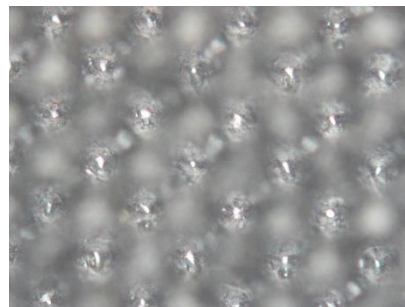
Obrázek 29 Naměřené rozměry na povrchu C1

Označení vzorku: C2

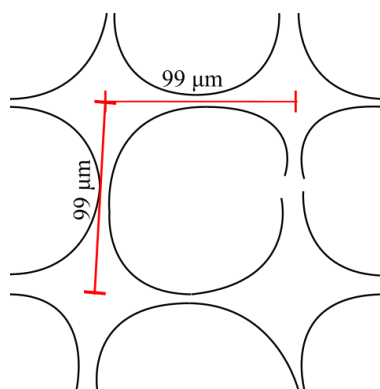
Destičky s touto úpravou vynikají mezi ostatními vzory svou hloubkou. Jedná se o pravidelnou síť hlubokých důlků, umístěných v těsné blízkosti sebe samých. Na hranách důlků se tyčí výběžky, které vystupují nad povrch a z půdorysu připomínají tvar čtyřcípé hvězdy. Výběžky mají různou výšku, ale jejich vzdálenost středů je $99,0\ \mu\text{m}$. Při bližším pozorování snímků si lze všimnout, že v ose x jsou cípy hvězd vždy spojeny, avšak v ose y spojeny vždy nejsou (znázorněno na Obr. 32).



Obrázek 30 Úprava destiček C2 - bez povlaku; 500x zvětšeno



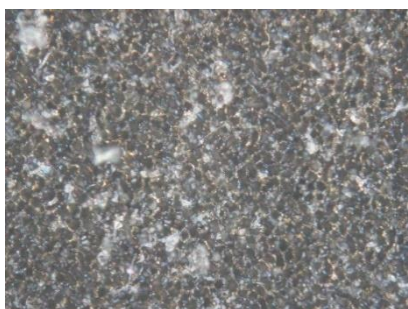
Obrázek 31 Úprava destiček C2 - s povlakem; 200x zvětšeno



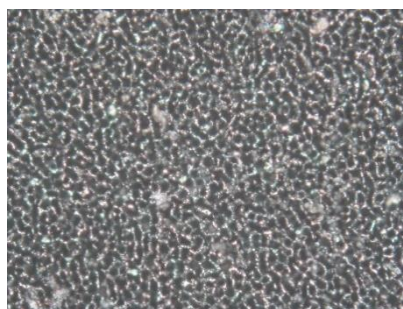
Obrázek 32 Naměřené rozměry na povrchu C2

Označení vzorku: 5H

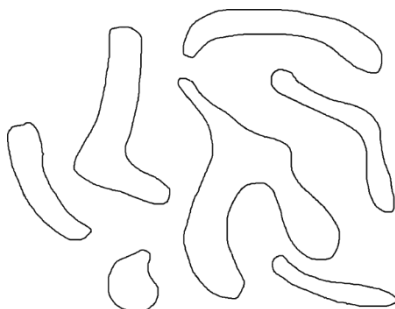
Povrch těchto destiček je nejvíce odlišný od ostatních vzorků. Jeho vzorek úpravy se skládá z výstupků, lišících se od sebe svou velikostí, které jsou v intervalu zhruba od $5\ \mu\text{m}$ do $27\ \mu\text{m}$, tvarem i orientací (znázorněno na Obr. 35). Výstupků je ale velké množství a jejich tvar lze rozpoznat až při pětisetnásobném zvětšení, což vypovídá o velmi jemné drsnosti.



Obrázek 33 Úprava destiček 5H - bez povlaku; 200x
zvětšení



Obrázek 34 Úprava destiček 5H - s povlakem; 200x
zvětšení

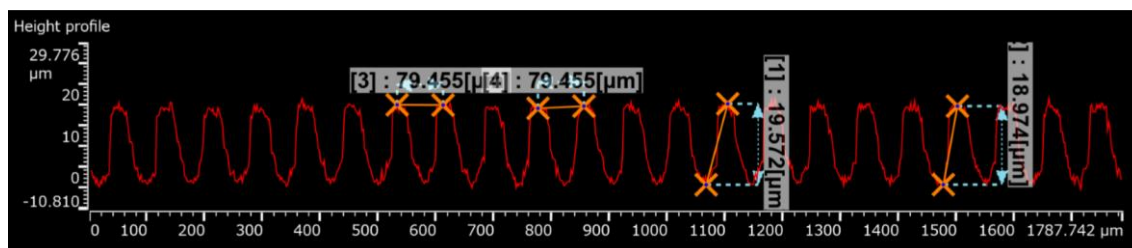


Obrázek 35 Náčrt půdorysu úpravy povrchu vzorku 5H

10.1.1 KONFOKÁLNÍ MIKROSKOPIE A MAPOVÁNÍ VZORKU VUTS

K získání lepších rozměrů povrchové úpravy vzorku VUTS posloužil konfokální mikroskop Lext a kontaktní profiloměr Form Talysurf Series 2 firmy Taylor Hobson ze Společné laboratoře optiky (SLO). Tento vzorek byl vybrán právě kvůli své jednodušší textuře v porovnání s ostatními vzorky.

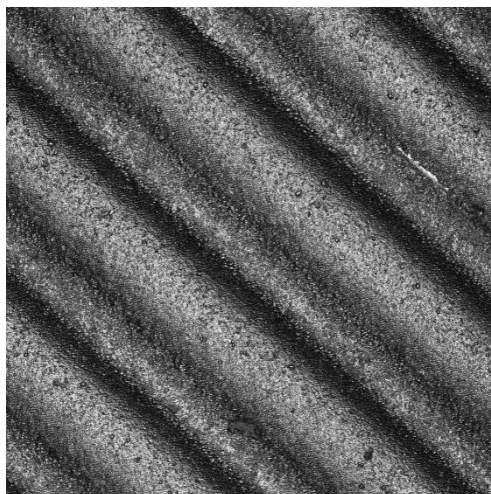
Následující text a Obr. 36 – 40 jsou výsledky měření na konfokálním mikroskopu.



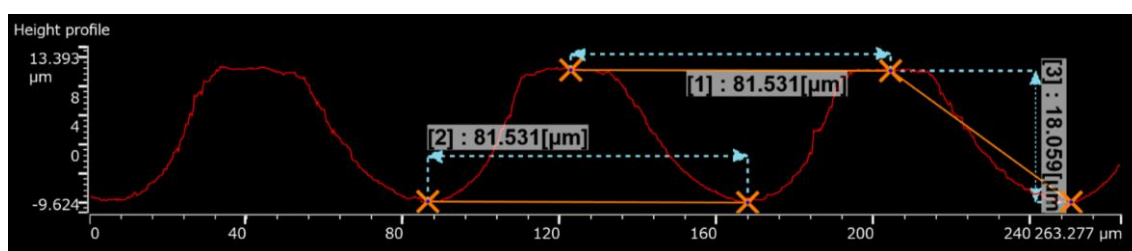
Obrázek 36 Profil destičky z konfokálního mikroskopu, střed destičky, zvětšeno 10x

Na první pohled, z Obr. 36, si je hned možno všimnout rozdílu mezi hodnotami vzdálenosti vrcholů optické mikroskopie a konfokální mikroskopie, kdy daný rozdíl je zhruba 38 μm.

Fotografie na Obr. 37 zobrazuje plochu, na které bylo měření prováděno. Jedná se zhruba o střed destičky.

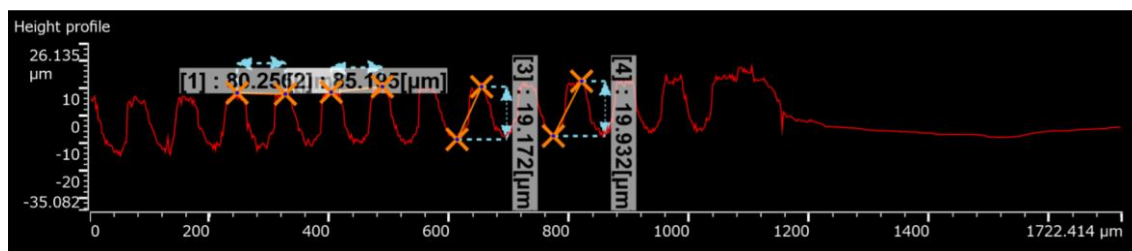


Obrázek 37 Fotografie měřeného povrchu vzorku VUTS, střed destičky, zvětšeno 50x



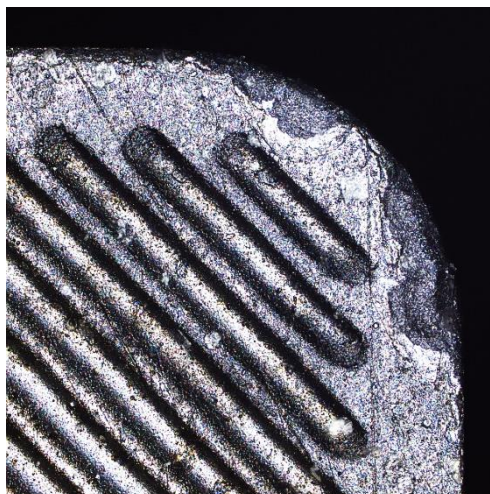
Obrázek 38 Profil destičky z konfokálního mikroskopu, střed destičky, zvětšeno 50x

Obr. 38 zobrazuje ještě detailnější pohled profilu destičky VUTS a hodnoty roztečí mezi vrcholky vln 81,531 μm . Z toho lze vyvodit, že hodnoty vzdáleností uváděné v náčrtech v kapitole 10.1 jsou pouze orientační.



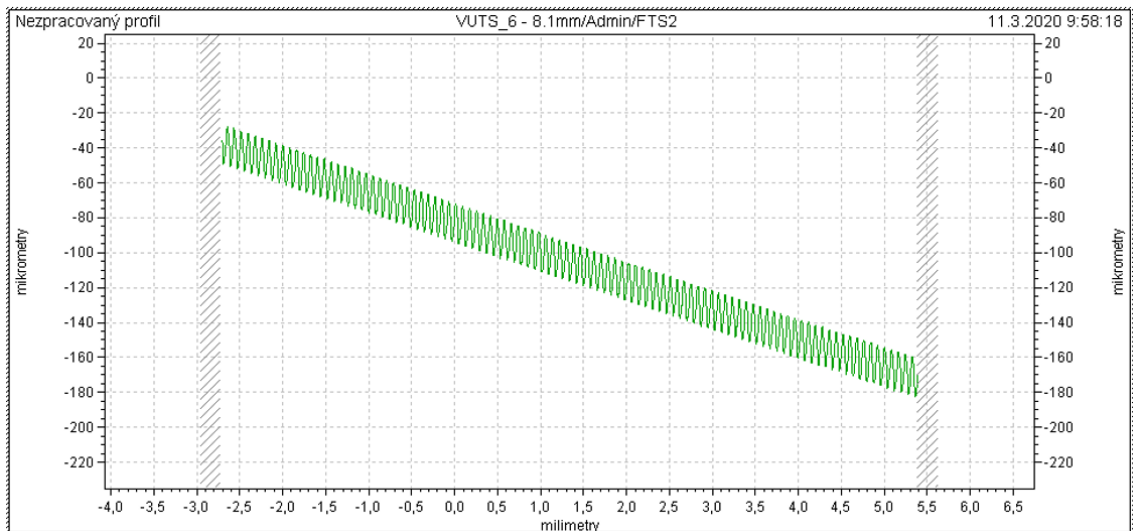
Obrázek 39 Profil destičky z konfokálního mikroskopu, vrchol destičky, zvětšeno 10x

Obr. 39 je zobrazený profil destičky z kraje vzorku (Obr. 40). Z pořízených signálů lze vyčíst rozdíl mezi hodnotami vzdáleností vrcholů – první naměřená vzdálenost (na Obr. 39 označená jako [1]) má velikost 80,256 μm , druhá vzdálenost mezi vrcholky (označená jako [2]) má hodnotu 85,195 μm . Je vidět i patrný rozdíl mezi výškami reliéfů. Výška [3] má hodnotu 19,172 μm , přičemž výška [4] hodnotu 19,932 μm . Tento fakt by mohl vypovídat o nedokonalém řezu laseru při výrobě textury destiček, což by mohlo být vysvětlením pro rozdílné (avšak k sobě se blíží) hodnoty povrchových energií pro dvě destičky s deponovanou vrstvou v sérii (např. VUTS_6 a VUTS_7). Výsledky povrchových energií všech destiček jsou uvedeny v následující kapitole.

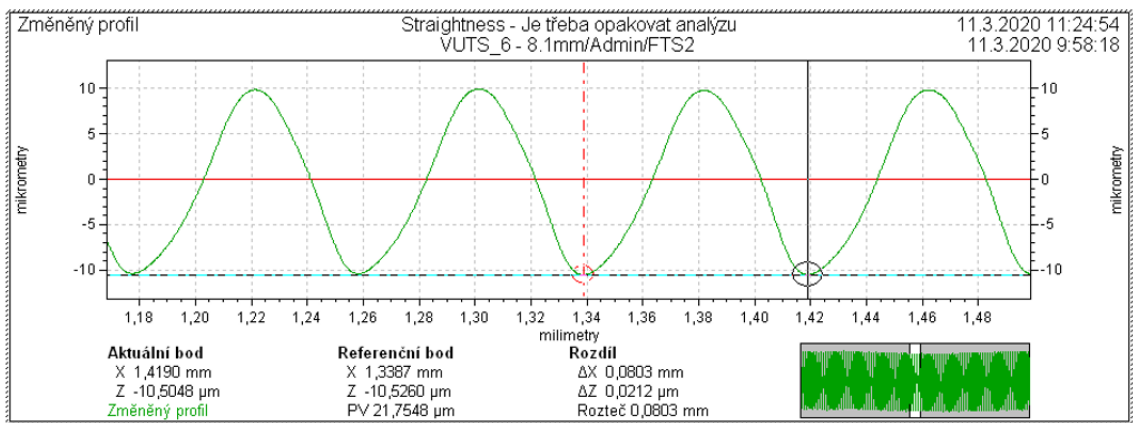


Obrázek 40 Fotografie kraje destičky z konfokálního mikroskopu, zvětšeno 20x

Proměření vzorků na kontaktním profiloměru Form Talysurf Series 2 bylo prováděno lineárním zmapováním, tj. jedním přejezdem hrotu přístroje ve směru přibližně kolmém k drážkám. Výsledkem zmapování je následující Obr. 41, který je pouze pro vzorek VUTS_6, jelikož pro další dva vzorky je zmapování stejné.

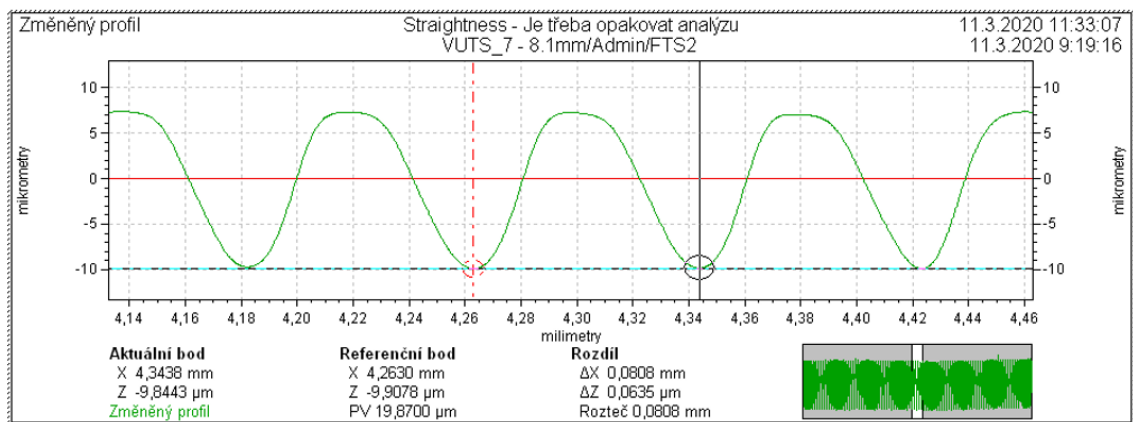


Obrázek 41 Zmapování povrchu vzorku VUTS_6 na kontaktním profiloměru



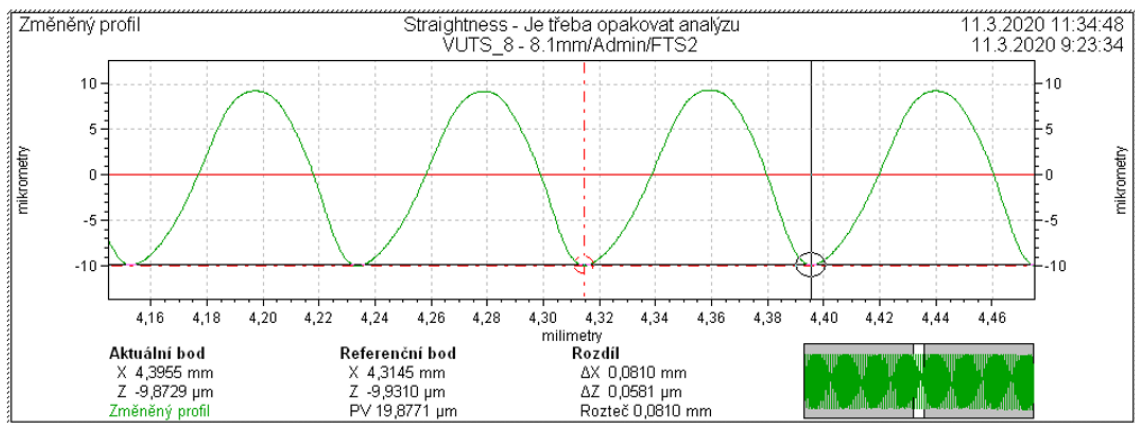
Obrázek 42 Upravené zmapování povrchu VUTS_6

Z Obr. 42 vyčteme údaje o vzdálenosti reliéfů, které jsou 0,0803 mm, což odpovídá 80,3 μm a výšce drážek, která je 20 μm . Obě hodnoty jsou tak téměř totožné se zjištěnými hodnotami z konfokálního mikroskopu.



Obrázek 43 Upravené zmapování povrchu VUTS_7

Pro vzorek VUTS_7 (Obr. 43) byla zjištěna vzdálenost vrcholů opět jako 0,0808 mm a výška 17 μm .



Obrázek 44 Upravené zmapování povrchu VUTS_6

Obr. 44 představuje vzorek VUTS_6, kdy hodnota vzdálenosti vrcholů je 0,0810 mm a výška 19 μm . Dané výsledky výšek se liší, což mohlo být způsobeno pouze orientačním měřením, jelikož laborant, který prováděl měření by dokázal změřit výšky reliéfů s větší přesností.

10.2 VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE DESTIČEK

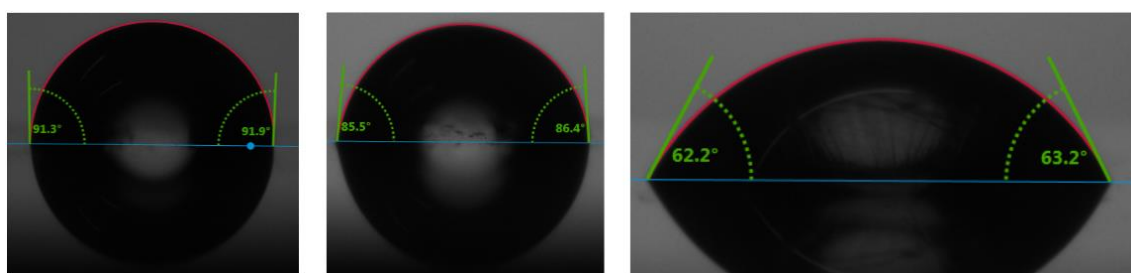
Hodnoty kontaktních úhlů a následně vypočtené volné povrchové energie OWRK metodou jsou charakteristické veličiny procesu smáčení, a proto bylo toto měření základním pilířem bakalářské práce.

V následujících Tabulkách č. 2 - 8 jsou zapsány mé naměřené úhly smáčení a vypočtené volné povrchové energie spolu s jejími komponenty. Pro připomenutí je nad každou tabulkou krátký popis textury povrchu a pod tabulkou jsou umístěny fotografie kapek s kontaktními úhly z programu ADVANCE.

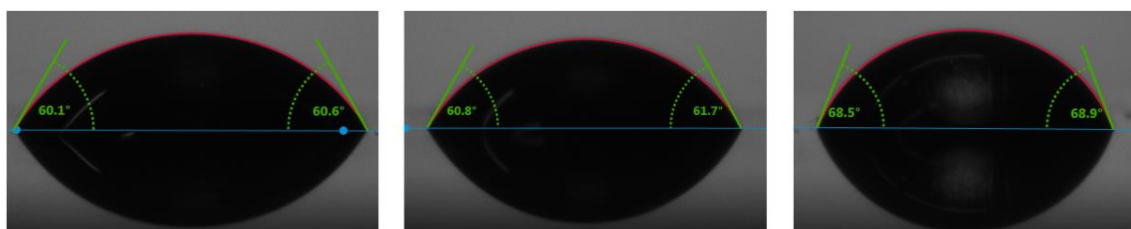
Vzorky s označením **REF** jsou bez jakékoli úpravy a jejich povrch je zcela hladký.

Tabulka č. 2: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek REF.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		REF_G	REF_I	REF_K
Kontaktní úhel (°)	Voda	92,3 ± 1,10	87,2 ± 1,90	63,2 ± 2,30
	Dijodmethan	60,9 ± 1,30	62,43 ± 0,27	70,0 ± 1,60
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	30,1 ± 1,10	30,9 ± 0,82	41,1 ± 2,50
	Disperzní	28,1 ± 0,72	27,2 ± 0,15	22,9 ± 0,90
	Polární	2,1 ± 0,40	3,8 ± 0,67	18,2 ± 1,60



Obrázek 45 Fotografie kapek vody na površích REF_G, REF_I a REF_K

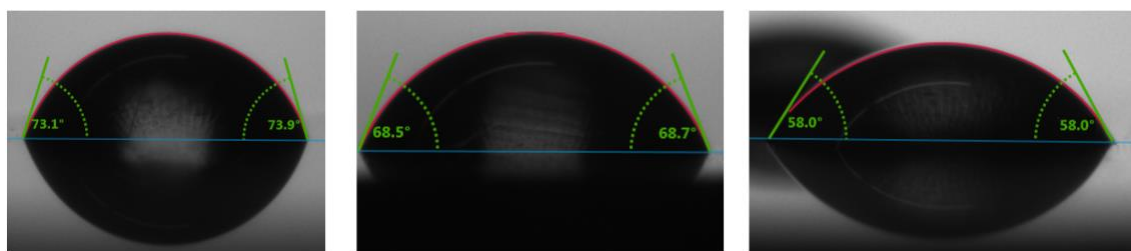


Obrázek 46 Fotografie kapek dijodmethanu na površích REF_G, REF_I a REF_K

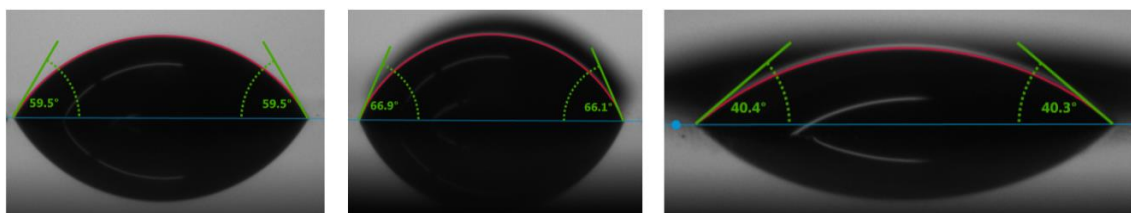
Úprava destiček **1H** spočívá v jemných výstupcích, které jsou pravidelně rozmístěny a pomyslně lze rozmístění výstupků přirovnat k šestiúhelníku, kdy se na každém vrcholu nachází jeden výstupek a uprostřed pomyslného šestiúhelníku se nachází další výstupek.

Tabulka č. 3: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek 1H.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		1H_C	1H_D	1H_E
Kontaktní úhel (°)	Voda	$73,7 \pm 1,90$	$68,3 \pm 1,80$	$58,9 \pm 1,70$
	Dijodmethan	$59,3 \pm 1,50$	$66,6 \pm 1,40$	$39,4 \pm 1,80$
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	$38,0 \pm 1,90$	$38,65 \pm 1,90$	$52,9 \pm 1,90$
	Disperzní	$29,0 \pm 0,85$	$24,8 \pm 0,80$	$39,9 \pm 0,88$
	Polární	$9,0 \pm 1,00$	$13,9 \pm 1,20$	$13,0 \pm 1,00$



Obrázek 47 Fotografie kapek vody na površích 1H_C, 1H_D a 1H_E

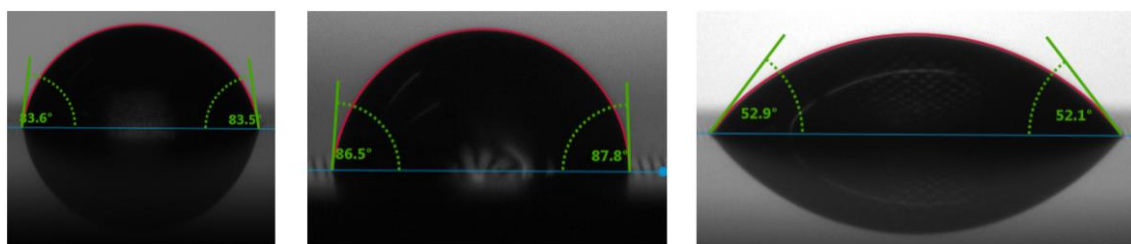


Obrázek 48 Fotografie kapek dijodmethanu na površích 1H_C, 1H_D a 1H_E

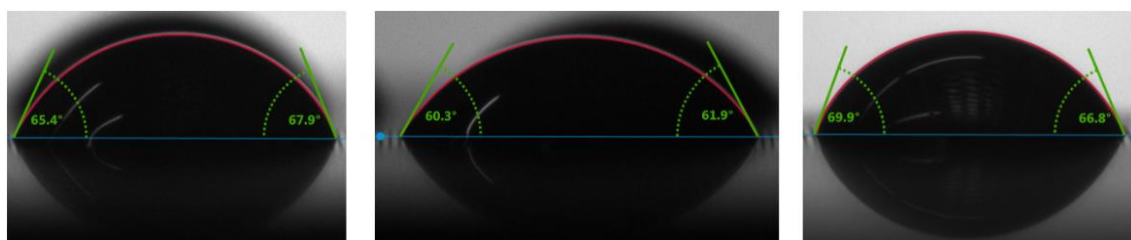
Destičky **3H** nesou úpravu pravidelných šestiúhelníků, které při pohledu z dálky připomínají vzor včelí plástve.

Tabulka č. 4: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek 3H.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		3H_A	3H_B	3H_C
Kontaktní úhel (°)	Voda	83,5 ± 2,00	86,6 ± 2,50	51,1 ± 1,20
	Dijodmethan	67,9 ± 2,40	61,6 ± 2,70	67,2 ± 1,30
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	30,2 ± 2,30	31,5 ± 2,50	50,1 ± 1,70
	Disperzní	24,1 ± 1,40	27,7 ± 1,60	24,5 ± 0,70
	Polární	6,1 ± 1,00	3,80 ± 1,00	25,7 ± 1,00



Obrázek 49 Fotografie kapek vody na površích 3H_A, 3H_B a 3H_C

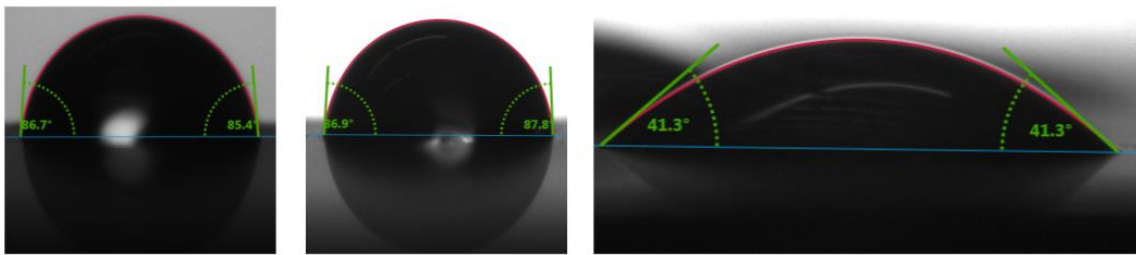


Obrázek 50 Fotografie kapek diiodmethanu na površích 3H_A, 3H_B a 3H_C

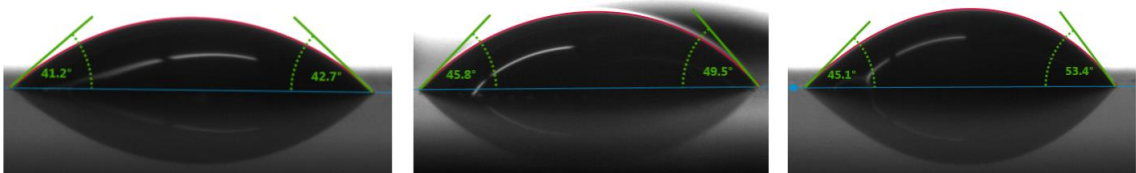
Textura destiček **VUTS** je upravena do pravidelných k sobě rovnoběžných rýh, připomínající svým tvarem vlny. Vlny jsou rovnoběžné s uhlopříčkou destičky.

Tabulka č. 5: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek *VUTS*.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		VUTS_6	VUTS_7	VUTS_8
Kontaktní úhel (°)	Voda	85,6 ± 1,50	87,9 ± 0,78	40,6 ± 1,40
	Dijodmethan	40,9 ± 1,00	49,3 ± 1,80	49,2 ± 1,30
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	41,1 ± 0,90	36,7 ± 1,30	60,9 ± 1,80
	Disperzní	39,2 ± 0,50	34,7 ± 1,00	34,7 ± 0,80
	Polární	1,9 ± 0,40	2,1 ± 0,30	26,2 ± 0,90



Obrázek 51 Fotografie kapek vody na površích *VUTS_6*, *VUTS_7* a *VUTS_8*



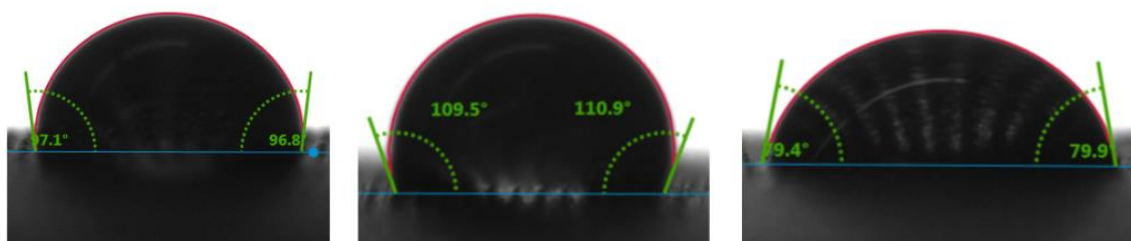
Obrázek 52 Fotografie kapek dijodmethanu na površích *VUTS_6*, *VUTS_7* a *VUTS_8*

Destičky C1 jsou upraveny opět do tvarů vln, avšak vlny obsahují více nerovností. Vrcholky nejsou stejně vysoké a na spodní části rýh jsou útvary připomínající sváry. Vlny jsou rovnoběžné s hranou destičky, respektive kolmé na hranu destičky.

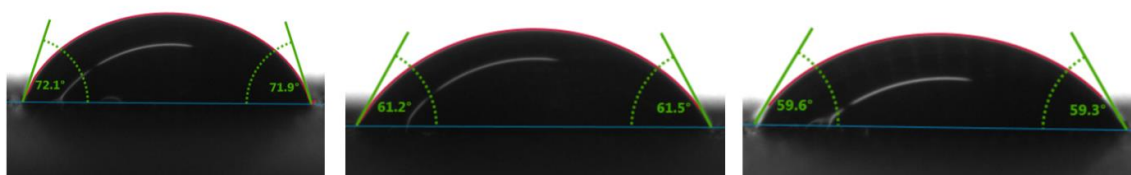
Tabulka č. 6: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek C1.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		C1_6	C1_7	C1_8
Kontaktní úhel (°)	Voda	97,4 ± 0,80	109,8 ± 1,90	79,1 ± 2,00
	Dijodmethan	71,8 ± 0,87	61,7 ± 1,50	59,1 ± 1,60
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	23,8 ± 0,70	27,6 ± 0,88	35,5 ± 1,90
	Disperzní	21,9 ± 0,48	27,6 ± 0,88	29,1 ± 0,43
	Polární	1,9 ± 0,22	0,0 ± 0,02	6,4 ± 0,94

Kvůli značné nereprodukovatelnosti kontaktních úhlů u destiček C1, kdy se při opakovaných měření objevovaly rozdíly v úhlech až 20 °, bylo zjištěno, že kapka nezaujímá svůj rovnovážný tvar, což vedlo k rozdílnému snímání tvaru kapky v závislosti na natočení destičky k objektivu kamery. Tento jev spolu s experimentem je rozebírán v kapitole 10.3.



Obrázek 53 Fotografie kapek vody na površích C1_6, C1_7 a C1_8



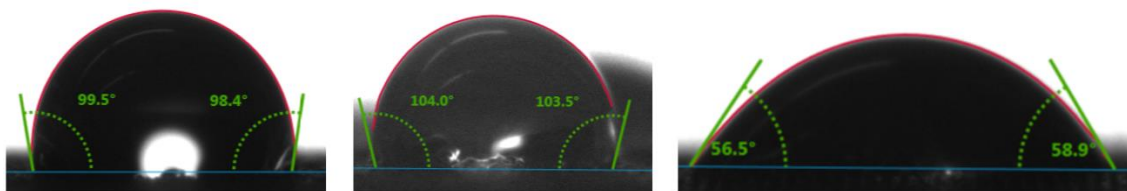
Obrázek 54 Fotografie kapek dijodmethanu na površích C1_6, C1_7 a C1_8

Povrch destiček **C2** má pravidelnou síť hlubokých důlků a vrcholky kolem důlků připomínají čtyřcípé hvězdy.

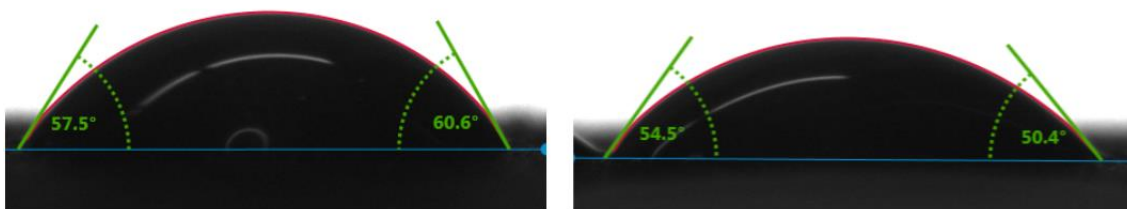
Tabulka č. 7: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek C2.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		C2_1	C2_2	C2_3
Kontaktní úhel (°)	Voda	98,20±1,84	104,61±1,74	57,34±0,69
	Dijodmethan	59,02±1,58	50,89±1,43	Zcela smáčel
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	29,85±1,20	33,78±0,80	-
	Disperzní	29,14±0,91	33,78±0,80	-
	Polární	0,71±0,29	0±0,00	-

V tomto případě, jako jediném ze všech měření, dijodmethan plně smáčel povrch destičky C2_3 a nebylo tak možné naměřit kontaktní úhel. Důsledkem toho nebylo možné vypočítat volnou povrchovou energii OWRK metodou pro tento vzorek.



Obrázek 55 Fotografie kapek vody na površích C2_1, C2_2 a C1_3

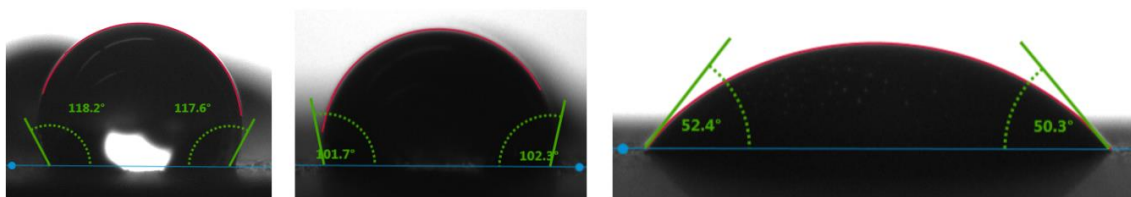


Obrázek 56 Fotografie kapek dijodmethanu na površích C2_1 a C2_2

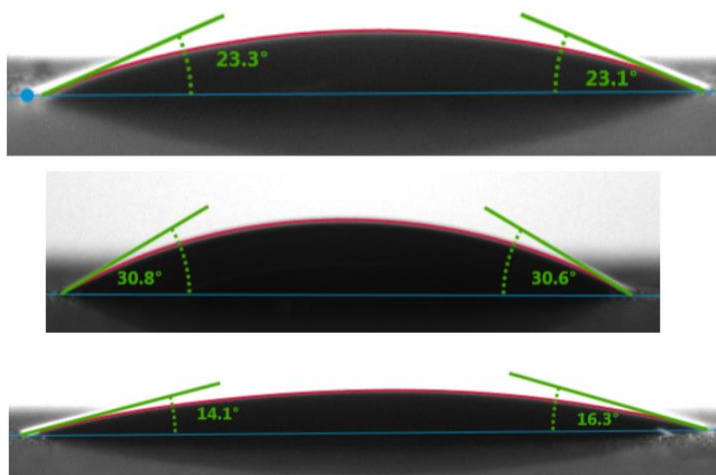
Vzorky **5H** mají na svém povrchu úpravu spočívající v chaoticky rozmístěných útvarech, které se od sebe liší svou velikostí, směrem i tvarem.

Tabulka č. 8: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek 5H.

	Označení	Povlak	Povlak	Substrát
		5H_G	5H_I	5H_K
Kontaktní úhel (°)	Voda	118,65±2,31	102,21±0,80	50,43±2,8
	Dijodmethan	23,91±1,28	30,08±0,81	15,87±0,6
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	49,80±1,10	44,30±0,38	63,37±1,63
	Disperzní	46,53±0,44	44,19±0,34	48,88±0,15
	Polární	3,26±0,66	0,11±0,05	14,23±1,45



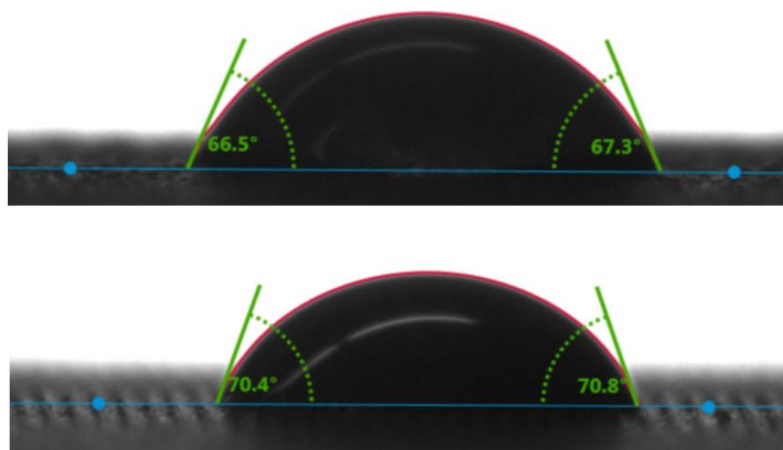
Obrázek 57 Fotografie kapek vody na površích 5H_G, 5H_I a 5H_K



Obrázek 58 Fotografie kapek dijodmethanu na površích 5H_G, 5H_I a 5H_K (shora dolů)

10.3 HYSTEREZE ÚHLU SMÁČENÍ

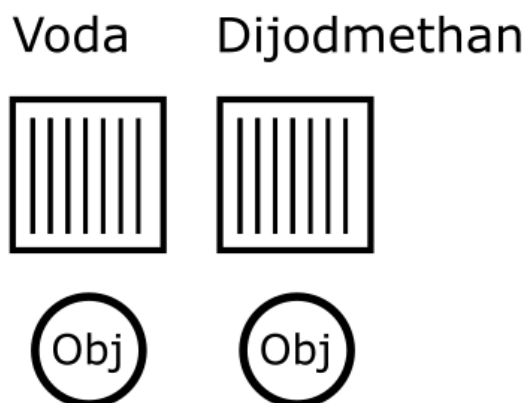
Při opakovaném měření kontaktního úhlu na vzorku s označením C1 se objevily rozdíly v úhlech až o 20°. V jednoduchosti, úpravou tohoto vzorku jsou pravidelné rovnoběžné rýhy, které jsou taktéž rovnoběžné s hranou destičky, respektive jsou na ní kolmé. Délky jsou velké zhruba 107,5 μm a jejich vrcholky nejsou stejně vysoké, což zapříčinilo jev hystereze smáčení, kdy se kapka rozlévá po směru rýh a „drží se“ vrcholků. V praxi to znamená, že záleží na natočení destičky, jejího vzorku povrchu, k objektivu kamery. Na Obr. 59 si je možné všimnout rozdílu textury povrchu viditelné kamerou. Horní obrázek představuje rýhy v horizontální poloze, dolní obrázek pak rýhy svislým směrem k objektivu kamery.



Obrázek 59 Rozdíl v natočení destiček pozorovatelný na fotografiích

V závislosti na tomhle zjištění jsem provedl experiment, který spočíval v sérii čtyř měření všech tří (nepovlakované a dvou povlakovaných) destiček. Čtyři měření vychází ze zkombinování natočení destiček vůči objektivu („Obj“ v kruzích), jak je zjednodušeně znázorněno na Obr. 60, 61, 62 a 63. Levá strana obrázků patří vodě a pravá strana diiodmethanu, což byly kapaliny, ze kterých se tvořily kapky. V tabulce se objevují podnázvy označení destiček jako C1_6, C1_7 a C1_8, přičemž čísla 6 a 7 označují destičky, u kterých povrch byl povlakován (v tabulce „Povlak“) a číslo 8 je pouze substrát (v tabulce jako „Substrát“).

V první sérii měření byly destičky natočeny stejným směrem vůči sobě, viz. Obr. 60.



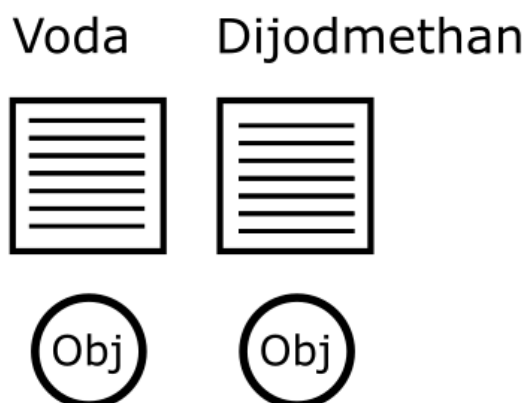
Obrázek 60 Znáznornění natočení destiček vůči objektivu při první sérii měření

V Tabulce č. 9 jsou zaznamenány hodnoty naměřených kontaktních úhlů a následně vypočtené výsledky volných povrchových energií OWRK metodou.

Tabulka č. 9: Výsledky hodnot první série měření.

		Povlak	Povlak	Substrát
Označení		C1_6	C1_7	C1_8
Kontaktní úhel	Voda	84,12±1,49	104,37±0,45	75,13±3,52
	Dijodmethan	76,96±0,87	70,53±1,63	72,16±2,01
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	26,71±1,19	23,11±1,01	32,97±3,21
	Disperzní	19,08±0,44	22,58±0,91	21,67±1,11
	Polární	7,64±0,75	0,53±0,11	11,30±2,10

Druhá série měření měla směr vzorku úpravy opět stejným směrem, avšak kolmým k předešlému měření, viz. Obr. 61.



Obrázek 61 Znáznornění natočení destiček vůči objektivu při druhé sérii měření

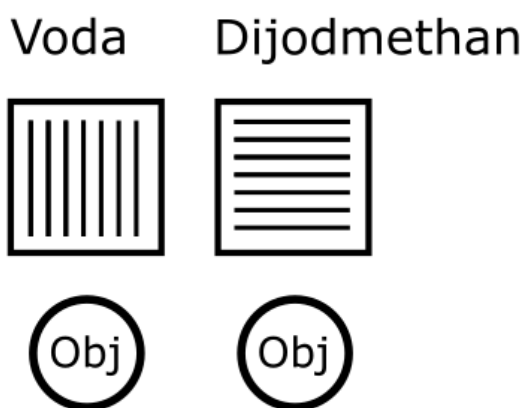
V Tabulce č. 10 jsou zaznamenány hodnoty kontaktních úhlů pro vodu i diiodmethan a vypočtené hodnoty volných povrchových energií OWRK metodou.

Tabulka č. 10: Výsledky hodnot druhé série měření.

		Povlak	Povlak	Substrát
	Označení	C1_6	C1_7	C1_8
Kontaktní úhel	Voda	67,91±1,38	84,59±3,21	47,91±2,48
	Dijodmethan	57,52±1,91	48,28±2,77	43,18±1,07
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	41,79±1,99	38,11±2,24	58,08±2,05
	Disperzní	30,00±1,10	35,23±1,25	37,97±0,56
	Polární	11,79±0,90	2,28±0,94	20,11±1,49

Při porovnání hodnot naměřených kontaktních úhlů si už lze všimnout rozdílů, kdy při prvním natočení destiček (Tab. 9) kapka „držela“ svůj tvar a tvořila tak vyšší úhel smáčení. Oproti tomu hodnoty kontaktních úhlů při druhém měření jsou výrazně nižší, což je způsobeno rozlitím kapky „do strany“, kdy došlo i k většímu smáčení. Volná povrchová energie je analogicky také jiná, kdy s vyšším smáčením je i vyšší hodnota volné povrchové energie.

Třetí a čtvrtá série měření byla kombinacemi natočení z prvních dvou měření. Ve třetí sérii byla destička s testovací kapalinou vodou ponechána jako při prvním měření a destička s diiodmethanem byla vůči ní kolmá, znázorněno na Obr. 62 a výsledky zapsány v Tabulce č. 11.

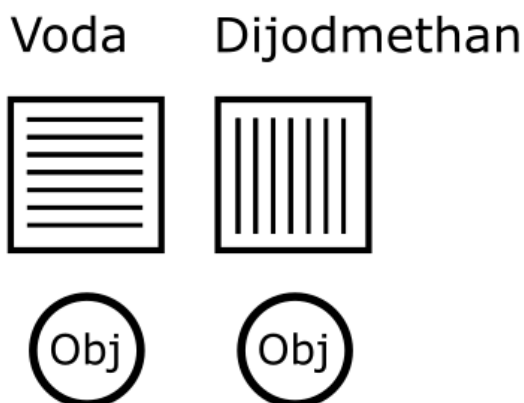


Obrázek 62 Znáznornění natočení destiček vůči objektu při třetí sérii měření

Tabulka č. 11: Výsledky hodnot třetí série měření.

		Povlak	Povlak	Substrát
		C1_6	C1_7	C1_8
Kontaktní úhel	Voda	84,12±1,49	104,37±0,45	75,13±3,52
	Dijodmethan	57,52±1,91	48,28±2,77	43,18±1,07
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	34,16±1,70	43,26±2,15	43,26±2,15
	Disperzní	30,00±1,10	35,23±1,25	37,97±0,56
	Polární	4,15±0,60	5,29±1,59	5,29±1,59

Čtvrté měření mělo natočení vzorku destiček obrácené třetímu měření, viz. Obr. 63.



Obrázek 63 Znárodnění natočení destiček vůči objektivu při čtvrté sérii měření

Výsledky tohoto měření jsou zapsány v následující Tabulce č. 12.

Tabulka č. 12: Výsledky hodnot čtvrté série měření.

		Povlak	Povlak	Substrát
		C1_6	C1_7	C1_8
Kontaktní úhel	Voda	67,91±1,38	84,59±3,21	47,91±2,48
	Dijodmethan	76,96±0,87	70,53±1,63	72,16±2,01
Volná povrchová energie (mJ/m²)	Celková	36,37±1,42	28,68±2,34	52,30±2,77
	Disperzní	19,08±0,44	22,58±0,91	21,67±1,11
	Polární	17,29±0,98	6,10±1,44	30,63±1,66

Stejný hysterezní jev se vyskytuje i na povrchu destičky VUTS, ta však má směr „rých“ rovnoběžných s uhlopříčkou destičky, přičemž C1 je má kolmé, respektive rovnoběžné s hranou destičky. Tento směr úpravy zapříčinil, že kontaktní úhel kapky je po otočení destičky o 90 ° pouze svým zrcadlovým obrazem, to znamená že dojde pouze k proměně úhlů pravý s levým.

11. Diskuze

Porovnáním výsledků volné povrchové energie stejného povrchového vzoru můžeme pozorovat vždy stoupající trend mezi hodnotami povrchové energie povlakovaných destiček a samotným substrátem. Tento jev byl způsoben změnou chemického složení povrchu, tedy nanesením deponované vrstvy o jiném chemickém složení, než je samotný substrát. V následujících dvou tabulkách 13 a 14 si lze všimnout, že pořadí destiček seřazených podle klesající hodnoty povrchové energie zůstalo nanesením deponované vrstvy nezměněno, z čehož lze usoudit, že hlavní roli ve změně povrchové energie hraje fyzikální struktura povrchu.

Nejvyšší hodnotu povrchové energie vykazuje vzorek 5H, jehož úpravou jsou nahodilé útvary s velikostmi zhruba 5 až 27 μm které přispěly k rozlití kapky a vedly tak k nejlepšímu smáčení. Destička s označením VUTS patří k nejlépe popsatelným povrchům z měřených vzorků. Její povrch je strukturně nejjednodušší a mohl by tak posloužit k dalším studiím povrchových úprav tohoto typu, kdy by mohla být zachovaná výška vln a úpravou délky roztečí by se upravovala potřebná smáčivost. Nejnižší naměřená hodnota energie patří destičce C1, jejíž povrch byl nejhůře smáčen. Tento povrch je špatně popsatelný a kvůli své úpravě se zde vyskytl jev hystereze smáčení, kdy se kapka testovací kapaliny rozlévala po směru rýh, což zapříčinilo rozdílný pohled na kapku skrz objektiv. Experiment pro ověření hysterezního jevu (popsán v kapitole 9.3) tak vyvrátil možnou chybu v měření, které mohly být v nanášení kapek na destičky nebo špatnému očištění povrchu.

Tabulka č. 13 a 14: Sestupné pořadí destiček podle hodnot volné povrchové energie (SFE).

Smáčení (povlak)		
Pořadí	Vzorek	SFE (mJ/m ²) (průměr)
1.	5H	47,05
2.	VUTS	38,93
3.	1H	38,35
4.	C2	31,82
5.	3H	30,84
6.	REF	30,52
7.	C1	25,70

Smáčení (substrát)		
Pořadí	Vzorek	SFE (mJ/m ²) (průměr)
1.	5H	63,37
2.	VUTS	60,90
3.	1H	52,85
4.	3H	50,13
5.	REF	41,13
6.	C1	35,53

V tabulce 14 není uveden vzorek C2, jelikož při nanášení kapky diiodmethanu na povrch destičky došlo k úplnému smočení povrchu, a tudíž nemohl být změřen kontaktní úhel a ani vypočtena hodnota volné povrchové energie metodou OWRK. Předpokládat by se dalo umístění na první příčce, jelikož hodnota kontaktního úhlu s vodou tvořila asi 57 °.

ZÁVĚR

Cílem mé bakalářské práce bylo propojit znalosti o fyzikální úpravě povrchu povlakovaných a nepovlakovaných destiček vyrobených firmou HOFMEISTER s.r.o. s procesem smáčení. Měření bylo prováděno goniometrickou metodou sedící kapky na analyzátoru tvaru kapek KRÜSS DSA30 a vyhodnocováno pomocí softwaru ADVANCE. Přístroj zaznamenává kontaktní úhly kapek vytvořených na povrchu destiček, jejichž velikosti byly zpracovány a použity k výpočtu volných povrchových energií metodou OWRK. Hodnoty volné povrchové energie poté posloužily jako prostředek ke stanovení smáčivosti povrchu. Nejhůře smáčeným povrchem byl vzorek s označením C1, jehož povrchová úprava kombinuje několik strukturních prvků o různých rozměrech, naopak nejlépe smáčená byla destička s označením 5H, jejíž povrchová struktura obsahuje zcela nepravidelný vzor ať již z hlediska tvaru, tak i z hlediska rozměrů povrchových útvarů. Geometrie povrchového vzoru tak jednoznačně ovlivňuje proces smáčení i přes blízkost rozměrů povrchových útvarů. Proces smáčení je navíc u lineárně uspořádaných povrchových struktur ovlivněn směrem linií těchto struktur – v rovnoběžném směru s liniemi je smáčivost kapalinami lepší než ve směru kolmém na linie. Tento jev se projevuje v rozdílu naměřených kontaktních úhlů za situace, kdy je optická osa měřicího přístroje rovnoběžná s liniemi a za situace, kdy je optická osa kolmá na tyto linie.

SUMMARY

The aim of my bachelor thesis was to connect knowledge of physical structure adjustments of coated and uncoated plates, made by HOFMEISTER s.r.o. with the wettability. Measurements were performed by trigonometric method of sessile drop by the Drop Shape Analyzator KRÜSS DSA30 and the outcome was calculated by ADVANCE software. The device records contact angles of liquid drops on the surfaces of plates. Intensity of contact angles were processed and used for the calculation of surface free energy by the OWRK method. Values of the surface free energy were used for surface wettability determination. The worst wetted surface was the C1 sample, whose surface adjustment combines several structural elements of different sizes, on the other hand the best wetted surface was the 5H sample, whose surface adjustment contains completely irregular pattern both in terms of shape and in terms of dimensions of the surface formations. Geometry of the pattern of surface clearly affects wettability, despite the closeness of the surface shapes. On top of that, wettability on the linearly arranged surface structures is affected by the direction of the line of the structure – in the parallel direction with the lines is liquid wettability better than in the perpendicular direction of the line. This phenomenon has an impact in the difference of the measured contact angles in a situations where the optical axis of the measuring device is parallel to the lines and in the situations where the optical axis is perpendicular to the lines.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] G. Barnes and G. Ian, *Interfacial Science: An Introduction*, Second edi. Oxford University Press, 2011.
- [2] L. Bartovská and M. Šišková, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 6th ed. Praha: VŠCHT, 2010.
- [3] E. D. Ščukin, A. V. Percov, and E. A. Amelinová, *Koloidní chemie*. Praha: Academia, 1990.
- [4] S. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. Elsevier, 2014.
- [5] K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Volumes 1-2*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2002.
- [6] J. Moore, Walter, *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [7] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids*, vol. 4. 1999.
- [8] N. Shirtcliffe, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. By H. Y. Erbil., vol. 9, no. 4. 2008.
- [9] M. J. Vojtěchovská, “Studium fázových rozhraní metodou dynamického kontaktního úhlu, Disertační práce,” Olomouc, 2011.
- [10] KRÜSS GmbH, “Glossary,” 2019. [Online]. Available: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/>.
- [11] W. Adamson, Arthur and P. Gast, Alice, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th editio. Wiley-Interscience, 1997.
- [12] L. Bartovská and M. Šišková, “Elektronická publikace „Co je co v povrchové a koloidní chemii“,” 2005. [Online]. Available: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.obsah.html.
- [13] K. Y. Law and H. Zhao, “Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals,” *MRS Bull.*, vol. 41, no. 08, p. 635, Aug. 2016.
- [14] J. E. Mark, Ed., *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [15] T. Hata, “Surface Energy of Polymers,” *Kobunshi*, vol. 32, no. 9, pp. 648–653, 1983.
- [16] C. Rulison, “So you want to measure surface energy,” *Krus. USA*, vol. 49, no. 40, 1999.

- [17] “Determination of the surface energy of a solid,” 2020. [Online]. Available: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/solid-surface-energy/>.
- [18] I. Krásný, “Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů, Diplomová práce,” Zlín, 2010.
- [19] O. Ríó and A. Neumann, “Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial ...,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 147, no. 196, pp. 136–147, 1997.
- [20] J. Sondor, “Nanokompozitný povlak 4. generácie - nACRo4.” [Online]. Available: <https://www.mmspektrum.com/clanek/nanokompozitny-povlak-4-generacie-nacro4.html>.
- [21] DIVERSIFIED Enterprises, “Surface tension table,” 2020. [Online]. Available: https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html#005.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Znázornění mezimolekulárních sil v objemové a povrchové fázi (systém l/pára).....	9
Obrázek 2 Představa systému L/pára a zvětšení plochy vůči působení povrchovému napětí	11
Obrázek 3 Schématické znázornění třífázového rozhraní	14
Obrázek 4 Představa dokonalého smáčení	15
Obrázek 5 Představa dobrého smáčení.....	16
Obrázek 6 Představa špatného smáčení.....	16
Obrázek 7 Představa dokonalého nesmáčení.....	16
Obrázek 8 Tvar kapky na nakloněném povrchu	21
Obrázek 9 Přelévání kapky do nerovnosti povrchu	21
Obrázek 10 Zismanův graf pro smáčení povrchu PTFE; upraveno z [13].....	22
Obrázek 11 Lineární regrese podílu polární komponenty povrchové energie; upraveno z [18]	26
Obrázek 12 Okótovaný náčrt destičky	31
Obrázek 13 Fotografie horní části destičky s označením vzorku	32
Obrázek 14 Fotografie spodní části destičky s úpravou povrchu.	32
Obrázek 15 KRÜSS DSA30 [10].....	34
Obrázek 16 Úprava destičky REF - bez povlaku; 200x zvětšení.....	37
Obrázek 17 Úprava destičky 1H - bez povlaku; 200x zvětšení.....	37
Obrázek 18 Úprava destičky 1H - s povlakem; 200x zvětšení.....	37
Obrázek 19 Naměřené rozměry na povrchu 1H.....	38
Obrázek 20 Úprava destičky 3H – bez povlaku; 200x zvětšeno.....	38
Obrázek 21 Úprava destičky 3H – s povlakem; 200x zvětšeno.....	38
Obrázek 22 Naměřené rozměry na povrchu 3H.....	38
Obrázek 23 Úprava destičky VUTS - bez povlaku; 200x zvětšeno.....	39
Obrázek 24 Úprava destičky VUTS - s povlakem; 200x zvětšeno.....	39
Obrázek 25 Naměřené rozměry na povrchu VUTS	39
Obrázek 26 Úprava destiček C1 - bez povlaku; 200x zvětšeno.....	40
Obrázek 27 Úprava destiček C1 - s povlakem; 200x zvětšeno.....	40
Obrázek 28 Úprava destiček C1 - s povlakem; 500x zvětšeno.....	40
Obrázek 29 Naměřené rozměry na povrchu C1	40

Obrázek 30	Úprava destiček C2 - bez povlaku; 500x zvětšeno.....	41
Obrázek 31	Úprava destiček C2 - s povlakem; 200x zvětšeno.....	41
Obrázek 32	Naměřené rozměry na povrchu C2.....	41
Obrázek 33	Úprava destiček 5H - bez povlaku; 200x zvětšení	42
Obrázek 34	Úprava destiček 5H - s povlakem; 200x zvětšení	42
Obrázek 35	Náčrt půdorysu úpravy povrchu vzorku 5H.....	42
Obrázek 36	Profil destičky z konfokálního mikroskopu, střed destičky, zvětšeno 10x..	43
Obrázek 37	Fotografie měřeného povrchu vzorku VUTS, střed destičky, zvětšeno 50x	43
Obrázek 38	Profil destičky z konfokálního mikroskopu, střed destičky, zvětšeno 50x..	43
Obrázek 39	Profil destičky z konfokálního mikroskopu, vrchol destičky, zvětšeno 10x	44
Obrázek 40	Fotografie kraje destičky z konfokálního mikroskopu, zvětšeno 20x.....	44
Obrázek 41	Zmapování povrchu vzorku VUTS_6 na kontaktním profiloměru.....	45
Obrázek 42	Upravené zmapování povrchu VUTS_6.....	45
Obrázek 43	Upravené zmapování povrchu VUTS_7.....	45
Obrázek 44	Upravené zmapování povrchu VUTS_6.....	46
Obrázek 45	Fotografie kapek vody na površích REF_G, REF_I a REF_K.....	47
Obrázek 46	Fotografie kapek diiodmethanu na površích REF_G, REF_I a REF_K.....	47
Obrázek 47	Fotografie kapek vody na površích 1H_C, 1H_D a 1H_E	48
Obrázek 48	Fotografie kapek diiodmethanu na površích 1H_C, 1H_D a 1H_E.....	48
Obrázek 49	Fotografie kapek vody na površích 3H_A, 3H_B a 3H_C	49
Obrázek 50	Fotografie kapek diiodmethanu na površích 3H_A, 3H_B a 3H_C.....	49
Obrázek 51	Fotografie kapek vody na površích VUTS_6, VUTS_7 a VUTS_8.....	50
Obrázek 52	Fotografie kapek diiodmethanu na površích VUTS_6, VUTS_7 a VUTS_8	50
Obrázek 53	Fotografie kapek vody na površích C1_6, C1_7 a C1_8.....	51
Obrázek 54	Fotografie kapek diiodmethanu na površích C1_6, C1_7 a C1_8	51
Obrázek 55	Fotografie kapek vody na površích C2_1, C2_2 a C1_3.....	52
Obrázek 56	Fotografie kapek diiodmethanu na površích C2_1 a C2_2.....	52
Obrázek 57	Fotografie kapek vody na površích 5H_G, 5H_I a 5H_K.....	53
Obrázek 58	Fotografie kapek diiodmethanu na površích 5H_G, 5H_I a 5H_K (shora dolů)	53
Obrázek 59	Rozdíl v natočení destiček pozorovatelný na fotografiích.....	54

Obrázek 60 Znáornění natočení destiček vůči objektivu při první sérii měření	55
Obrázek 61 Znáornění natočení destiček vůči objektivu při druhé sérii měření.....	55
Obrázek 62 Znáornění natočení destiček vůči objektivu při třetí sérii měření	56
Obrázek 63 Znáornění natočení destiček vůči objektivu při čtvrté sérii měření.....	57