

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

**Fakulta přírodovědecká**

**Katedra fyzikální chemie**



**Studium smáčivosti práškových materiálů  
Wilhelmyho metodou**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor:

Petr Langer

Studijní obor:

Ekochemie

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Olomouc 2012**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Vlastnoruční podpis

Rád bych tímto poděkoval RNDr. Liborovi Kvítkovi, CSc. za odborné vedení bakalářské práce, jeho cenné rady v průběhu celého vypracování a poskytnutí některých materiálů použitých pro sepsání této bakalářské práce.

## **Bibliografická identifikace**

**Jméno a příjmení:** Petr Langer

**Název práce:** Studium smáčivosti práškových materiálů Wilhelmyho metodou

**Typ práce:** bakalářská

**Pracoviště:** Katedra fyzikální chemie

**Vedoucí práce:** doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Rok obhajoby práce:** 2012

### **Abstrakt:**

Byly studovány a změřeny kontaktní úhly pro několik vzorků práškových pigmentů oxidu titaničitého  $\text{TiO}_2$  s rozdílnou povrchovou úpravou. Pro měření byla zvolena Wilhelmyho dynamická metoda vyvažování destičky. Jako kapalina, pro kterou se určovaly kontaktní úhly, byla vybrána demineralizovaná voda. Práškový pigment byl nanášen na mikroskopické krycí sklíčko, na které bylo nastříknuto lepidlo sprejovým rozprašovačem. Sledovalo se, zda i komerčně dostupné lepidlo je schopno dostatečně uchytit prášek na skleněném povrchu a dokáže li tento postup dostatečně rozlišit různé povrchové úpravy práškových pigmentů. Naměřené kontaktní úhly byly zaznamenány do tabulky a byla provedena diskuze a rozbor výsledků.

**Klíčová slova:** smáčivost, kontaktní úhel, Wilhelmyho metoda, práškový pigment

**Počet stran:** 53

**Počet příloh:** 4

**Jazyk:** čeština

## **Bibliographical identification**

**Autor's first name and surname:** Petr Langer

**Title:** The Wettability Study of Powders using Wilhelmy Method

**Type of thesis:** Bachelor

**Department:** Department of Physical Chemistry

**Supervisor:** doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**The year of presentation:** 2012

### **Abstract:**

The contact angles for several samples of powdered titanium dioxide with different surface treatment were studied and measured. To the measurement was chosen Wilhelmy plate method. Demineralised water was chosen as a liquid, for which contact angles were determined. Powdered pigment was applied to microscopic cover slip, which were sprayed by adhesive. It was monitored, if commercially available adhesive is able to attach powder on the glass surface, and if is this procedure able to distinguish among different powder surface treatment. The measured contact angles were tabulated; discussion and analysis of results were done.

**Keywords:** wettability, contact angle, Wilhelmy plate method, powdered pigment

**Number of pages:** 53

**Number of appendices:** 4

**Language:** Czech

## Obsah

1. ÚVOD .....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1 Studium fázového rozhraní a povrchové energie .....	8
2.1.1 Fázové rozhraní .....	8
2.1.2 Gibbsovo pravidlo fází .....	9
2.1.3 Mezi-molekulární interakce .....	9
2.1.4 Povrchové napětí a povrchová energie.....	13
2.2 Smáčivost materiálu a výpočet kontaktního úhlu.....	14
2.2.1 Smáčení povrchů .....	14
2.2.2 Youngova rovnice .....	14
2.2.3 Kontaktní úhel .....	15
2.3 Faktory ovlivňující úhel smáčení .....	19
2.3.1 Hystereze kontaktního úhlu.....	19
2.3.2 Adsorpce.....	20
2.3.3 Drsnost povrchu .....	21
2.3.4 Další děje ovlivňující kontaktní úhel .....	22
2.4 Metody měření kontaktního úhlu .....	22
2.4.1 Přímé goniometrické metody .....	23
2.4.2 Nepřímé (tenziometrické) metody.....	25
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	35
3.1 Použité chemikálie a vybavení .....	35
3.2 Nastavení přístroje .....	36
3.3 Příprava destičky .....	37
4. Výsledky a diskuze .....	39
4.1 Měření vzorku PUW1 .....	39

4.2	Měření vzorku PUW1P .....	40
4.3	Měření vzorku PUW2.....	41
4.4	Měření vzorku SMW5 .....	42
4.5	Měření vzorku SMW7 .....	43
4.6	Měření vzorku SMW9 .....	44
4.7	Měření vzorku SMW10 .....	45
4.8	Měření vzorku SMW11 .....	46
4.9	Souhrn měření.....	47
5.	Závěr .....	49
6.	Použitá literatura .....	50
7.	Přílohy.....	52

## 1. ÚVOD

Smáčivost a s ní spojené termíny jako povrchová energie či kontaktní úhel jsou dnes velmi často řešenou a studovanou vlastností materiálů. Jestli je materiál dobře či špatně smáčen kapalinou je rozhodující v mnoha technologických procesech. Ve farmaceutickém průmyslu je důležité, aby léčivo bylo dobře smáčitelné a tím pádem také dobře rozpustné, aby ho tělo dokázalo dobře přijmout. Dobrá smáčivost je také důležitá při výrobě a aplikaci pigmentů. Některé situace naopak vyžadují, aby smáčivost pevného povrchu byla co nejhorší a zároveň kontaktní úhel co největší. Tohoto fenoménu se pak využívá například při povrchových úpravách nejnovější elektrotechniky, která pak odpuzuje ze svého povrchu vodu a tím se do určité míry stává vodotěsná.

Se smáčivostí se však setkáváme i v běžném životě a není výsadou pouze nejvyspělejších technologií. Ze zkušenosti a praxe můžeme předpokládat, že kapka vody, kterou vytvoříme na dřevěné desce stolu, se rozpije mnohem více než ta, kterou vytvoříme na teflonovém povrchu pánve. Kapka vody na teflonu totiž bude mít mnohem větší kontaktní úhel díky špatné smáčivosti na nízkoenergetickém povrchu, jakým je kupříkladu teflon. Každá hospodyňka pak jistě ocení ubrus s takzvanou „teflonovou“ úpravou, do kterého se rozlité nápoje nevpíjí, ale zůstanou na jeho povrchu nebo jednoduše stečou.

Pro měření smáčivosti a kontaktního úhlu je již dnes vyvinuta řada technik a vybrané z nich jsou popsány v této práci. Problém však nastává při měření smáčivosti práškových materiálů. Většina metod používá pro měření pevnou látku v kompaktním stavu a práškové materiály pro ně nejsou vhodné nebo přináší mnoho omezení. Prášek se většinou musí vylisovat do kompaktní tablety, jejíž povrch však není nikdy zcela hladký a chemicky homogenní, což je jednou z nutností pro přesné měření.

Některé tyto nedostatky dokáže odstranit Wilhelmyho dynamická metoda vyvažování destičky, která byla použita v rámci praktické části této práce. Cílem pak bylo najít vhodný způsob uchycení prášku na skleněnou podložku tak, aby bylo možno i v tomto případě využít Wilhelmyho metodu měření kontaktního úhlu. Jako médium, které připevní prášek na skleněnou destičku, bylo vybráno komerčně dostupné lepidlo. Účinnost této metody a použitého lepidla byla ověřena na řadě vzorků práškových pigmentů  $\text{TiO}_2$  oxidu titaničitého s různou povrchovou úpravou.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Studium fázového rozhraní a povrchové energie

#### 2.1.1 Fázové rozhraní

Tímto fyzikálním pojmem označujeme místo nebo častěji plochu, která odděluje jednotlivé fáze, což jsou části termodynamické soustavy, které jsou fyzikálně i chemicky homogenní. Na fázovém rozhraní se jedna nebo i více vlastností systému mění skokem. Z mikroskopického hlediska má fázové rozhraní určitý objem – minimálně jeden, ale většinou několik molekulárních průměrů. Jeho vlastnosti jsou pak zcela odlišné od ostatních částí soustavy a výrazně se od nich liší. Jsou totiž odvozeny a ovlivněny oběma sousedními fázemi. [1,2]

Podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází bývají rozlišována fázová rozhraní:

rozhraní kapalina/plyn (l/g)

rozhraní kapalina/kapalina (l/l)

rozhraní pevná látka/plyn (s/g)

rozhraní pevná látka/kapalina (s/l)

rozhraní pevná látka/pevná látka (s/s)

Fázová rozhraní kapalina/plyn a pevná látka/plyn resp. Pevná látka/kapalina bývají označovány jako *povrchy*. Různé typy rozhraní mají některé společné vlastnosti, avšak v celé řadě se podstatně liší. Hlavní rozdíly spočívají v charakteru povrchu kapaliny a povrchu pevné látky.

Dnes se fázových rozhraní využívá na mnoha místech v průmyslu (strojírenství, elektronika, textilní průmysl, potravinářský a farmaceutický průmysl, stavebnictví apod.). S fázovým rozhraním se setkáváme prakticky všude, ale často je vůbec nevnímáme. Například hladiny oceánů, moří a řek, které představují obrovské fázové rozhraní kapalina-plyn, jejich dna pak fázová rozhraní pevná látka-kapalina, povrch země fázové rozhraní pevná látka-plyn. [1,2]

### 2.1.2 Gibbsovo pravidlo fází

Gibbsovo pravidlo fází též Gibbsův zákon fází (Gibbsovo fázové pravidlo), je kritérium, které platí pro termodynamickou rovnováhu ve vícefázové soustavě. Je vyjádřeno vztahem:

$$v = s - f + 2 \quad (1)$$

kde  $v$  znázorňuje počet termodynamických stupňů volnosti soustavy,  $f$  počet fází, a  $s$  počet nezávislých složek v rovnovážné heterogenní soustavě, na kterou z vnějších faktorů působí jen tlak a teplota.

Počet (termodynamických) stupňů volnosti soustavy  $v$  je dán nejmenším počtem nezávislých parametrů, jimiž je jednoznačně určen stav soustavy, tj. počtem proměnných intenzivních veličin.

Složkami soustavy rozumíme chemicky čisté látky, z nichž lze danou soustavu fází složit. Např. soustava složená z vody a její syté páry je jednosložková soustava o dvou fázích.

Jestliže jeden z parametrů je konstantní, např. tlak, pak  $v = s - f + 1$ . Podle počtu stupňů volnosti  $v$ , tj. počtu nezávisle proměnných intenzivních veličin určujících rovnovážný stav soustavy, rozeznáváme soustavu:

- invariantní  $v = 0$ ,
- univariantní (monovariantní)  $v = 1$ ,
- bivariantní  $v = 2$ , atd. [2]

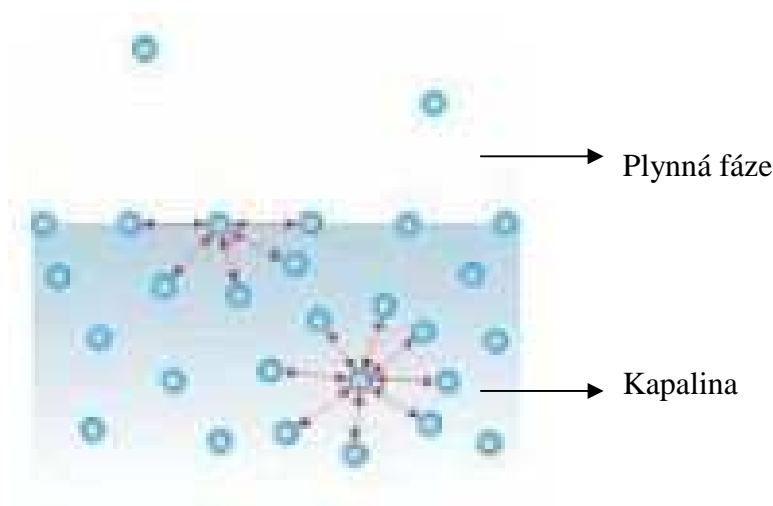
Jako skvělý příklad může posloužit uzavřená nádoba s vodou. Zde se jedná o soustavu o jedné složce ( $s = 1$ ) a dvou fázích – plynné a kapalné ( $f = 2$ ). Podle Gibbsova pravidla fází je pak  $v = 1 - 2 + 2 = 1$  tato soustava univariantní. To znamená, že určité teplotě odpovídá právě jeden určitý tlak – tlak nasycených par.

### 2.1.3 Mezi-molekulární interakce

Makroskopické vlastnosti a chování látek (např. výparné teplo, neideální chování a kondenzace plynů) i jevy na fázových rozhraních (mezifázové napětí, smáčení a rozestírání,

adheze a koheze atd.) jsou do větší či menší míry ovlivňovány silami, které mají původ v meziatomárních nebo mezimolekulárních interakcích.

Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemových fázích. Tento rozdíl je nejzřejmější v případě rozhraní čistá kapalina/pára, kde molekula u povrchu má jen část nejbližších sousedů, zatímco uvnitř kapaliny je obklopena molekulami ze všech stran (Obr. 1):



Obr. 1 Rozdíl působení sil na molekulu v objemové fázi a na povrchu [1]

Kromě chemické vazby se mohou mezi jednotlivými částicemi uplatnit různé druhy ne vazebných interakcí, které jsou velmi slabé, obecně lze říci, že jsou 10x – 100x slabší než klasické kovalentní vazby a jejich energie se pohybuje v jednotkách až desítkách kJ/mol. Přes tuto malou interakční energii rozhodují v mnoha případech tyto slabé interakce o chování velmi složitých soustav, ať už se jedná o biologické systémy (např. prostorová struktura DNA) nebo o smáčení pevného povrchu kapalinou při mytí křemíkových desek v procesu výroby polovodičových součástek. Nejvýznamnějším druhem mezimolekulárních sil, které mají hlavní podíl na vzniku interakcí ve fázovém rozhraní, jsou *van der Waalsovy síly*. Van der Waalsovy přitažlivé mezimolekulární síly mají svůj původ v interakcích patřících k následujícím typům:

- 1) interakce mezi permanentními dipóly – *Keesomovy interakce*
- 2) interakce mezi permanentním a indukovaným dipólem – *Debyeovy interakce*
- 3) interakce mezi neutrálními částicemi – *Londonovy disperzní interakce*, což jsou

v podstatě elektrostatické síly, ale uplatňují se v nepolárních sloučeninách a jsou způsobeny neustálým pohybem elektronů v molekulových orbitalech. [3,4]

Ve všech případech je přitažlivá energie mezi dvěma molekulami nepřímo úměrná šesté mocnině jejich vzdáleností:

$$u_{(r)} = -\frac{3}{2}A_{ab}r^{-6} \quad (2)$$

což po úpravě dává

$$u_{(r)} = -kr^{-6} \quad (3)$$

kde  $k$  značí konstantu úměrnosti a vyjadřuje soubor všech konstant, které v sobě zahrnují interakci molekul (míru polarizovatelnosti, dipólmoment, charakteristické frekvence oscilací nábojů...). U disperzních interakcí ji nazýváme *Londonovou konstantou C*, neboť Londonovy síly se v nich uplatňují v největší míře. Tuto konstantu můžeme s ohledem na míru všech působících interakcí rozepsat jako:

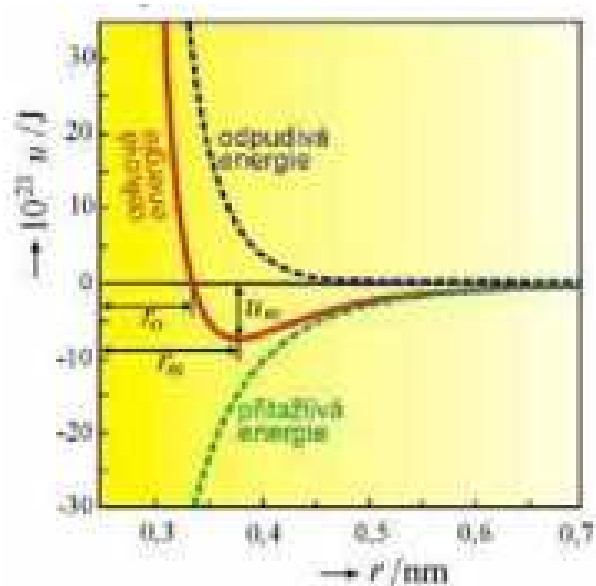
$$C = A_{ab} = \left( \frac{h\nu_a h\nu_b}{h\nu_a + h\nu_b} \right) \quad (4)$$

Znaky  $\nu$  a  $\alpha$  charakterizují všechny interakce molekul a výraz  $h\nu$  se přibližně rovná ionizačnímu potenciálu. [1]

Pokud se však částice přiblíží příliš mnoho, začne se uplatňovat vzájemné odpuzování elektronových obalů částic. Závislost celkové působící energie na vzdálenosti středů molekul popisujeme *Lennard–Jonesovým potenciálem* ve tvaru:

$$u = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (5)$$

kde konstanty  $a$ ,  $b$  můžeme vyjádřit z parametrů  $r_0$  a  $u_m$  dle Obr. 2:



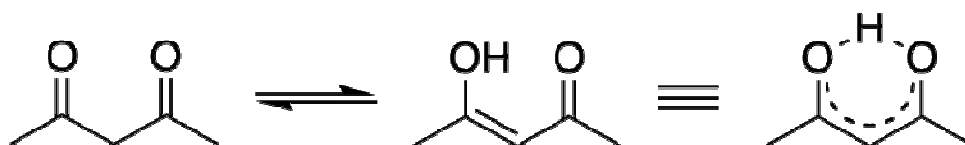
Obr. 2 Energie dvou molekul v závislosti vzdálenosti středů [1]

Pokud však mají částice náboj, popisuje jejich interakci Coulombův zákon:

$$\text{—————} \quad (6)$$

Velikost přitažlivé (či odpudivé) síly podle Coulombova zákona je závislá na velikosti nábojů  $Q_1$ ,  $Q_2$  a nepřímo úměrná druhé mocnině jejich vzdálenosti  $r$ . Dále pak  $\epsilon_0$  je permitivita vakua, a  $\epsilon_r$  je relativní permitivita.

Další možností interakce mezi molekulami je vazba přes vodíkový můstek. Může se vyskytovat jak mezi dvěma molekulami (intermolekulární) tak mezi částí jedné molekuly (intramolekulární). Tato vazba je mnohem silnější než vazby van der Waalsovy, ale slabší než vazba kovalentní či iontová (přibližně 10x slabší).



Obr. 3 Intramolekulární vodíková vazba v acetylacetonu pomáhá stabilizovat tento enol-tautomer

Protože má atom vodíku pouze jeden elektron, dojde při vytvoření vazby k přesunutí elektronu k elektronegativnějšímu prvku a ke značnému odhalení atomového jádra vodíku.

Vzniklý parciální kladný náboj na atomu vodíku může poutat nevazebné elektronové páry okolních molekul (v případě intramolekulární vazby jde o elektronové páry stejné molekuly). Vznik vodíkové vazby je možný pouze u velmi elektronegativních prvků, jako jsou fluor, kyslík a dusík. Jedině tyto tři prvky jsou schopné v dostatečné míře odčerpat elektronovou hustotu od atomu vodíku. [5]

#### 2.1.4 Povrchové napětí a povrchová energie

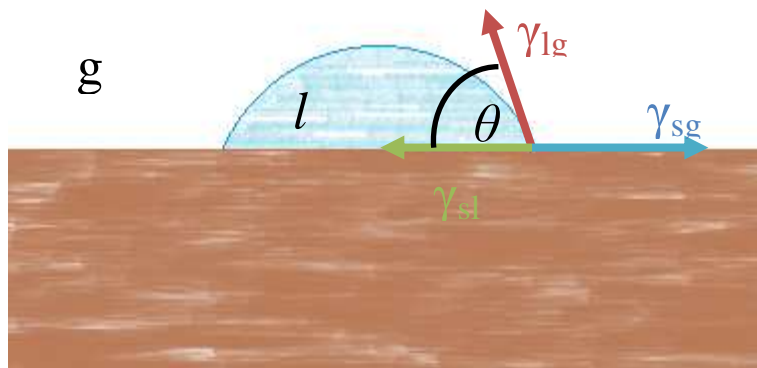
Jak již bylo řečeno, má fázové rozhraní určitou plochu. Pokud je tato plocha relativně malá lze ji i její chování na celkový systém zanedbat. Při větší ploše je však nutno veškeré její vlastnosti do popisu celé soustavy zahrnout a počítat s nimi. Z Obrázku 1 je patrné, že ne na všechny molekuly působí stejné síly. Molekuly uvnitř fáze jsou přitahovány symetricky sousedními molekulami stejně do všech stran. Výslednice sil působících na tuto molekulu je tak nulová. Na rozdíl od molekuly povrchové, která podléhá přitažlivým silám pouze z jedné strany. Mají pak tendenci opustit své místo na povrchu fáze a vnořovat se zpět do jejího objemu. Takto se snaží povrchová vrstva zmenšit svoji velikost a vzniká v ní napětí – *povrchové napětí*  $\gamma$ . *Povrchová energie* [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] kapalin je číselně rovna jejímu *povrchovému napětí*  $\gamma$  [ $\text{mN}/\text{m}$ ]. Je to veličina jasně definovaná a dobře měřitelná (Wilhelmyho metoda, metoda du Noyova kroužku). O povrchovém napětí hovoříme v případě, kdy je fázové rozhraní mezi kapalinou a plynem. V případě že se jedná o rozhraní mezi kondenzovanými fázemi (kapalina-kapalina, kapalina-pevná látka nebo pevná látka-pevná látka) je přesnější označení *mezifázové napětí* nebo *mezifázová volná energie*. Pokaždé však závisí na druhu materiálu a na prostředí, mezi kterými rozhraní vzniká. Je tak nezbytné fázové napětí označit (např. kapalina-pevná látka  $\gamma_{SL}$ )

Zjednodušeně řečeno - povrchová energie je energie potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny či tuhé fáze o jednotku plochy.[6]

## 2.2 Smáčivost materiálu a výpočet kontaktního úhlu

### 2.2.1 Smáčení povrchů

Při styku kapaliny a pevné látky dochází k jevu označovanému jako smáčení. Smáčení je charakteristické pro každý materiál tak i pro kapaliny, a jeho průběh nám pak může podhalit jeho chemickou strukturu či vlastnosti jeho povrchu. Jedním z mála přímo měřitelných parametrů při styku kapaliny a pevné látky je kontaktní úhel neboli úhel smáčení. Je definován pro rozhraní tří fází (kapalina-pevná látka-plyn) kdy jsou všechny tři fáze v rovnováze. Jde o úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním - hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky.



Obr. 4 Kapka kapaliny na tuhém povrchu

Vztah mezi úhlem smáčení  $\theta$  a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán *Youngovou rovnicí*. [7]

### 2.2.2 Youngova rovnice

Youngova rovnice popisuje rovnovážný stav mezi silami na rozhraní tří fází:

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (7)$$

kde  $\gamma_{sg}$  je povrchová energie na rozhraní pevná látka-plyn,  $\gamma_{lg}$  je povrchové napětí kapaliny,  $\gamma_{sl}$  je mezifázová energie na rozhraní kapalina-pevná látka a  $\theta$  je rovnovážný kontaktní úhel. Rovnovážný kontaktní úhel se uvažuje pro ideální povrch, tzn. dokonale hladký, chemicky

homogenní, hydrofobní, nízkoenergetický povrch. Tato rovnice byla poprvé použita Thomasem Youngem v roce 1805. [15]

### 2.2.3 Kontaktní úhel

Jak již bylo řečeno, je jednou z mála měřitelných vlastností na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka-plyn kontaktní úhel, -který je mírou smáčení povrchu pevné fáze kapalinou. Měření kontaktního úhlu je však zkresleno vinou mnoha vlivů, zejména nehomogenitou povrchu.

Úhel smáčení (tvar kapky) závisí na mezipovrchových energiích tří koexistujících fázových rozhraní:

1. mezi *tuhou* a *kapalnou* fází ( $\gamma_{sl}$ ),
2. mezi *tuhou* a *plynou* fází ( $\gamma_{sg}$ ),
3. mezi *kapalnou* a *plynou* fází ( $\gamma_{lg}$ ) [8]

Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice plyne:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (8)$$

Umístíme-li pak kapku na povrch pevné látky, mohou nastat dva případy:

1) Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina:

$$\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (9)$$

Pak se kapalina po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka-kapalina a kapalina-plyn (každé z nich o stejné ploše jako původní rozhraní) a výsledná energie systému je nižší. [1,7]

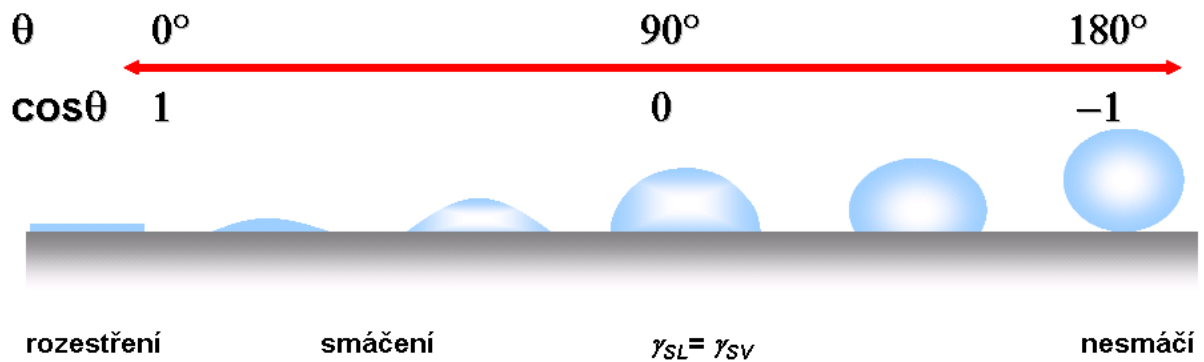


2) Jestliže naopak platí:

$$\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (10)$$

k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný právě *kontaktním úhlem smáčení*.

Kontaktní úhel závisí jak na vlastnostech kapaliny, tak i na vlastnostech pevné látky. Jeho hodnoty mohou dosahovat od 0° do 180°.



Obr. 5 Kontaktní úhel – stupně smáčení [1]

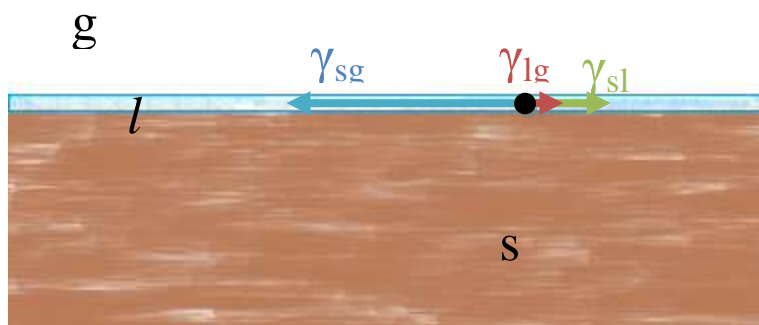
Kapalina, pevná látka i plyn se stýkají v křivce, označované jako *linie smáčení*. Podle velikosti úhlu smáčení mohou nastat různé případy:

1)  $\theta = 0^\circ$

mezní případ rozestírání, kdy:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (12)$$

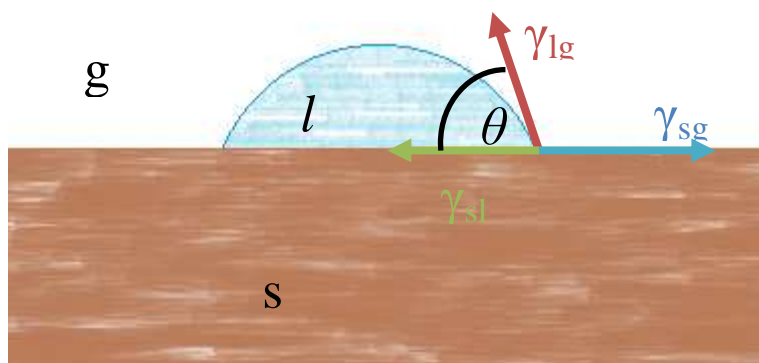
nazýváme jej *dokonalé smáčení*. V praxi je celkem běžný.



Obr. 6 Dokonalé smáčení

2)  $0^\circ < \theta < 90^\circ$

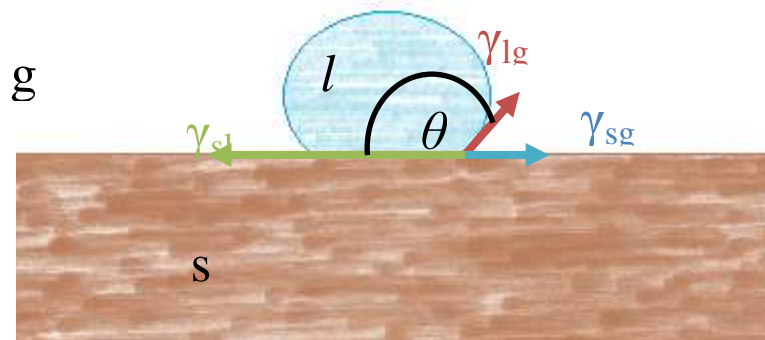
V případě, že kontaktní úhel je v rozmezí od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  a tvoří tak ostrý úhel, hovoříme pak o *dobrému smáčení*. I tento případ je v praxi zcela běžný. Nastává tehdy, když povrchová energie na rozmezí pevná látka-plyn je větší než pevná látka-kapalina.



Obr. 7 Dobré smáčení

3)  $90^\circ < \theta < 180^\circ$

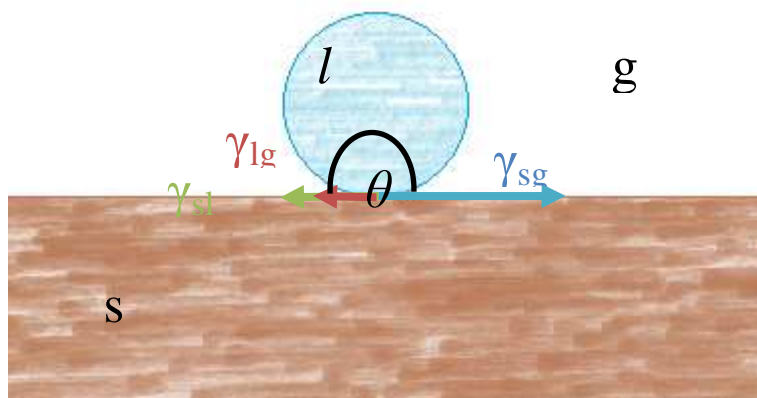
Jestliže však je povrchová energie na rozhraní pevná látka-kapalina větší než pevná látka plyn, dojde k odlišnému efektu. Kapalina pak pevnou látku *smáčí špatně*, neboli ji nesmáčí. Velikost úhlu smáčení je pak v rozmezí  $90^\circ$  až  $180^\circ$ . Takový úhel označujeme jako tupý.



Obr. 8 Špatné smáčení

4)  $\theta = 180^\circ$

Opačnou mezní situací od rozestírání je stav tzv. *dokonalého nesmáčení*. Kontaktní úhel by měl v tomto případě hodnotu  $180^\circ$ . Avšak díky tomu, že neexistuje taková soustava, kde by se neprojevovaly vůbec žádné vzájemné přitažlivé interakce (adhezní síly) mezi sousedícími fázemi, je tato hodnota pouze teoreticky dosažitelná.



Obr. 8 Dokonalé nesmáčení

Povrchy dobře smáčené kapalinami jsou označovány jako *lyofilní* (např. křemen, sklo, oxidy a hydroxidy kovů atd.). V případě že onou kapalinou je voda, používáme přesnější

označení - *hydrofilní*. Povrchy špatně smáčené kapalinami jsou naopak označovány jako *lyofobní*, (např. pevné uhlovodíky a jejich deriváty, polymery, listy rostlin, chitinová pokrývka hmyzu, kůže živočichů) v případě, že pracujeme s vodou, můžeme použít pojmenování *hydrofobní*. [1]

## 2.3 Faktory ovlivňující úhel smáčení

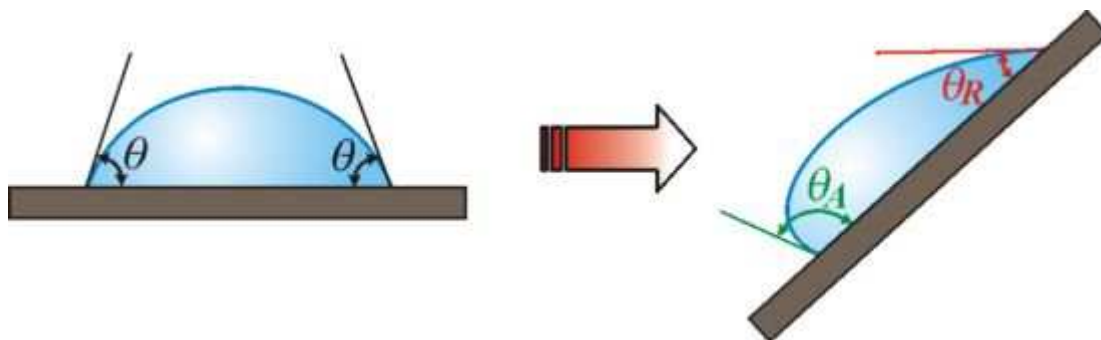
### 2.3.1 Hystereze kontaktního úhlu

Jak bylo zmíněno v předcházející kapitole, je Youngova rovnice vhodná pouze pro ideálně hladký povrch. Reálný povrch je na rozdíl od toho ideálního narušen mnoha nerovnostmi, křivostmi a hrbolatostí. Tyto odlišnosti pak samozřejmě ovlivňují i naměřené hodnoty kontaktního úhlu. Často se pak setkáme s tím, že na různých místech téže kapky naměříme odlišné hodnoty kontaktního úhlu. Tyto hodnoty jsou však v jakémsi oboru hodnot ohraničeném jistým minimem a maximem. Tyto extrémy mají své označení. Maximální hodnotu kontaktního úhlu naměříme při vzniku fázového rozhraní (tj. při růstu kapky nebo při ponořování vzorku do kapaliny) a označujeme ji jako tzv. *advancing contact angle*  $\theta_A$  (česky: vzestupný kontaktní úhel). Minimální hodnotu, kterou lze naměřit při ústupu kapaliny z povrchu pevné fáze, zmenšování kapky či vynořování vzorku z kapaliny, označujeme jako *receding contact angle*  $\theta_R$ . Český ekvivalent toho označení je sestupný kontaktní úhel. Rozdíl maxima a minima se nazývá hystereze  $H$ .

$$H = \theta_A - \theta_R \quad (13)$$

Hysterezi lze snadno sledovat u měření Wilhelmyho metodou. Při tomto měření vzniká tzv. *hysterezní křivka*, ze které lze maximum i minimum úhlu snadno odečíst, jelikož můžeme měřit jak při zanořování vzorku do kapaliny a tím najít maximum, při následném vynořování vzorku je možné odměřit hodnotu sestupného kontaktního úhlu.

Tento jev je také snadno pozorovatelný v životě, kdy na předním skle automobilu vidíme stékající kapku. Na spodním okraji kapky je zcela jasně vidět větší úhel smáčení než na jejím horním okraji.



Obr. 9 Hystereze úhlu smáčení

### 2.3.2 Adsorpce

Další jev, který může při měření nastat a s nímž základní Youngova rovnice nepočítá je adsorpce. Adsorpce je proces, při kterém se molekuly plynů nebo kapaliny (absorbátu) adsorbují na povrch pevné látky vlivem silového pole tuhé látky. Podle charakteru sil můžeme pak rozdělit adsorpci na dva základní druhy:

- 1) Fyzikální adsorpce – Molekuly plynu či kapaliny jsou k povrchu pevné látky vázány fyzikálními (van der Waalsovými) silami. Tyto síly působí na všechny částice a fyzikální adsorpce proto není specifická, ale působí na celém povrchu látky. Takováto adsorpce může být i vícevrstevná, kdy se na první neadsorbovanou vrstvu adsorbují další vrstva molekul. Fyzikální adsorpce probíhá velice rychle, prakticky okamžitě.
- 2) Chemisorpce – Při tomto druhu adsorpce vzniká mezi adsorbovanými molekulami a molekulami povrchu pevné látky chemická vazba. Díky tomu je chemisorpce mnohem pevnější než fyzikální adsorpce. Může však vzniknout pouze mezi určitými molekulami (je velice specifická) a vzhledem k tomu, že k vytvoření chemické vazby je třeba aktivační energie, probíhá chemisorpce často pouze na místech povrchu, která mají vyšší energii (aktivní centra). Na rozdíl od fyzikální adsorpce nemůže být chemisorpce vícevrstevná a je vždy monovrstevná. Další vrstvy se ovšem na první mohou navázat opět fyzikální adsorpcí. Vznik chemisorpce není tak rychlý, zvláště pak při nízkých teplotách. [1]

Adsorpce vede ke snížení povrchové energie tuhé látky z hodnoty  $\gamma_s^0$  (povrchová energie čisté tuhé látky) na hodnotu  $\gamma_{sg}$  (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny

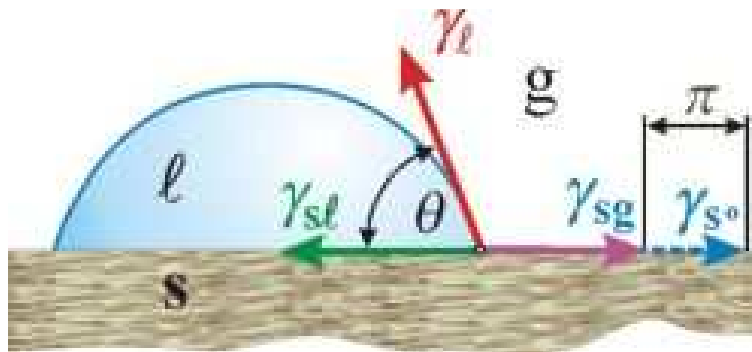
tvořící kapku, popř. dalších látek přítomných v plynné fázi, např. vody). [7] Rozdíl mezi těmito hodnotami nazýváme *povrchový tlak*  $\pi$ .

$$\gamma_{S^0} - \gamma_{Sg} = \pi \quad (14)$$

Po doplnění do Youngovy rovnice pak:

$$\gamma_l \cdot \cos\theta = \gamma_{S^0} - \pi - \gamma_{Sl} \quad (15)$$

Vliv adsorpce je významný hlavně u látek s vysokou povrchovou energií (např.: sklo, křemen, kovy a kovové oxidy, anorganické soli).



Obr. 10 Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení [7]

### 2.3.3 Drsnost povrchu

I ta nejlepší technika zarovnání a uhlazení povrchu nám nezaručí, že se na povrchu pevné látky neobjeví nějaká trhlina či rýha. Tyto nerovnosti pak působí na kapalinu jako kapilára, v níž může kapalina stoupat, je-li kontaktní úhel  $\theta$  ostrý (menší než  $90^\circ$ ), nebo naopak kapalina v rýze klesá, je-li  $\theta > 90^\circ$ , tedy jedná-li se o úhel tupý. Drsný povrch je pak obvykle lépe smáčen dobře smáčejičícími kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčejičících kapalin je tomu naopak. I když tyto vlivy prokazatelně ovlivňují velikost kontaktního úhlu, nebere na ně základní Youngova rovnice zřetel, a proto se do rovnice zapojuje *koeficient drsnosti*  $\varepsilon$ , popřípadě i zlomky  $\varphi_i$ , které vyjadřují podíl chemicky odlišných částí povrchu. Hodnotu koeficientu drsnosti  $\varepsilon$  je možno zjistit porovnáním hodnot naměřených na drsném a hladkém povrchu téže pevné látky. Koeficient  $\varepsilon$  bude vždy  $\varepsilon > 1$ , jelikož reálný, zdrsněný povrch je vždy větší než povrch rovný, ideální. Také chemickou heterogenitu povrchu  $\varphi_i$  lze korigovat empirickými koeficienty. [9] Máme-li na povrchu dvě

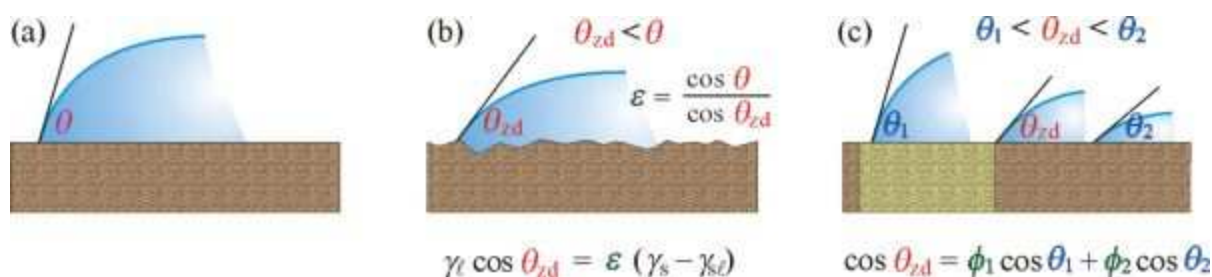
chemicky rozdílné složky, které popíšeme jako  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$ , pak pro tento povrch platí upravená Youngova rovnice:

$$\gamma_{lg} \cos \theta_{zd} = \varepsilon(\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) \quad (16)$$

kde kontaktní úhel pro zdrsňený povrch  $\theta_{zd}$  vypočítáme podle následující rovnice:

$$\cos \theta_{zd} = \varphi_1 \cos \theta_1 + \varphi_2 \cos \theta_2 \quad (17)$$

Použité proměnné v rovnici (17) popisuje následující Obrázek 11 c).



Obr. 11 Kontaktní úhel dobře smáčeující kapaliny (a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu ( $\varphi_1$ , popř.  $\varphi_2$  jsou podíly částí povrchu, které se liší chemickým složením, na nichž má uvažovaná kapalina úhel smáčení  $\theta_1$ , popř.  $\theta_2$ ) [7]

### 2.3.4 Další děje ovlivňující kontaktní úhel

Mezi další děje, ke kterým dochází mezi tuhou látkou a kapalinou, které následně ovlivňují velikost kontaktního úhlu řadíme chemické reakce, rozpuštění pevné látky, popřípadě její bobtnání. Při těchto dějích se mění  $\gamma_s$  i  $\gamma_{sl}$  a tedy i pozorovaný úhel smáčení s časem. [7, 9]

## 2.4 Metody měření kontaktního úhlu

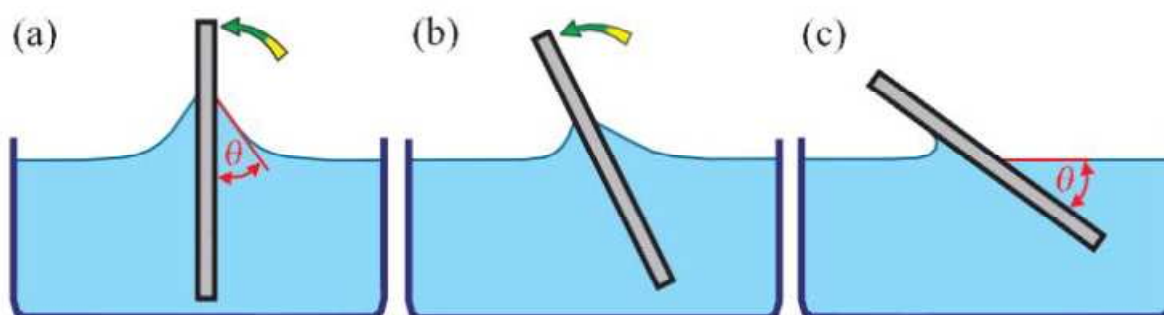
Jak již bylo zmíněno, je kontaktní úhel jednou z mála přímo měřitelných veličin při zkoumání smáčení látek a jejich fázového rozhraní. Pro účely měření byly vyvinuty mnohé metody a postupy. Ony postupy pak můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny – přímé goniometrické měření a nepřímé (tenziometrické) metody.

### 2.4.1 Přímé goniometrické metody

Tato třída metod měří kontaktní úhel přímo většinou za pomoci mikroskopů s goniometrickým okulárem. Byly vyvinuty nejdříve a vynikají svou jednoduchostí. Dodnes nepoužívanějšími přímými goniometrickými metodami jsou měření na nakláněné desce nebo metoda sedící kapky:

#### 2.4.1.2 Měření na nakláněné desce

Plochá rovná destička ze zkoumaného materiálu je částečně ponořena do kapaliny. Destička se poté naklání a to až do té doby, než povrch kapaliny na jedné straně destičky zcela nevyrovná až ke styku všech tří fází. Právě potom svírá destička s hladinou kapaliny úhel  $\theta$ . Naměřená hodnota je však jenom jedna a leží někde mezi hodnotami  $\theta_A$  a  $\theta_R$ . Důležité je zajistit, aby povrch destičky byl naprosto čistý a dokonale rovný. Metoda není zcela vhodná pro práškové materiály, jelikož u prášku nelze zajistit zcela rovný povrch. Prášek by se také musel na destičku nějakým způsobem přichytit. Možné by pak bylo i vylisování celé destičky z práškového materiálu. To ale nemusí být u všech prášků uskutečnitelné.



Obr. 12 Měření na nakláněné desce [10]

#### 2.4.1.2 Měření na přisedlé kapce

Na dokonale hladký povrch nanese pomocí speciální duté jehly kapku kapaliny. Kapka umístěná na povrchu pevné látky by měla mít průměr 2 – 6 mm. Po zaujetí stabilní a

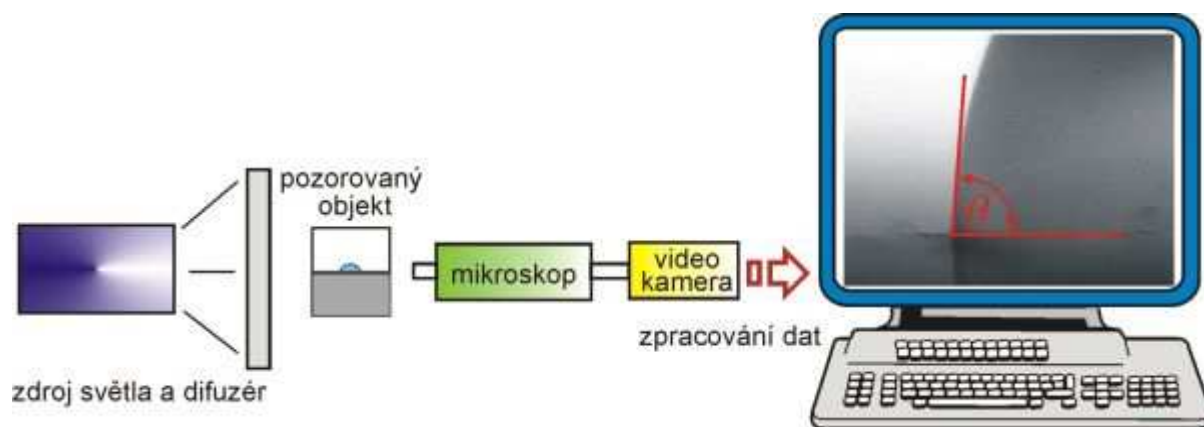


energeticky nejvýhodnější pozice kapkou ji pozorujeme přes mikroskop s goniometrickým okulárem. Přesnost stanovení kontaktního úhlu je asi  $1^\circ$ , avšak je zde možnost zkreslení výsledku vinou nezkušenosti experimentátora. Korektnost však můžeme ještě zvýšit použitím videokamery, která obraz z mikroskopu digitalizuje a po zpracování dat může být snímek kapky analyzován na počítači.

Mezi výhody této metody patří možnost jejího použití za speciálně definovaných podmínek, jako je zvýšený tlak či teplota. Stejně tak můžeme provést měření jednorázové i kontinuální, kdy sledujeme změnu úhlu v závislosti na čase.

Další výhodou je dynamické měření, čili takové, při kterém je změřen jak vzestupný tak i sestupný úhel. U rostoucí kapky naměříme  $\theta_A$ , v případě že kapku zmenšujeme a ubíráme z ní, zaznamenáváme  $\theta_R$ .

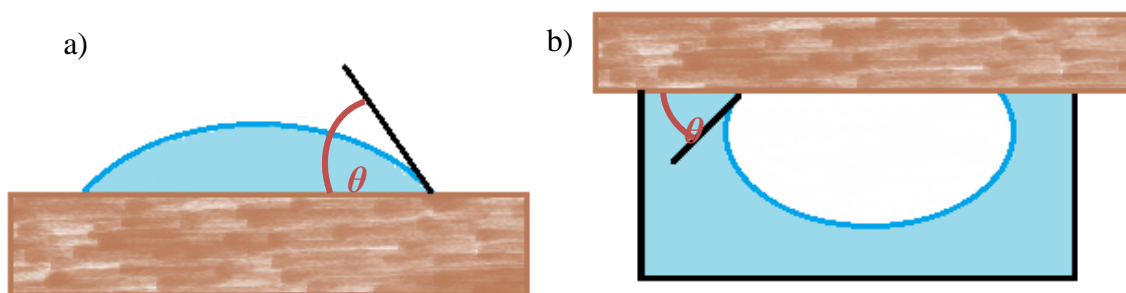
Použití této metody pro práškové materiály není zcela vhodné, jelikož zde bude působit vliv nerovnosti a drsnosti povrchu. Při vylisování prášku do formy tablety zde také začne působit vznik různě velkých kapilár a pórů, které, stejně jako možné vsakování kapaliny do tablety, mohou nepříznivě ovlivnit výsledky měření.



Obr. 13 Schéma měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce [10]

#### 2.4.1.2 Měření na přilínající bublině

Tato metoda se od předešlé v mnohém neliší, co se týče experimentálního vybavení. Změnou je pouze sledovaný „předmět“. Tím zde není kapka kapaliny, ale bublina, která zespona přilne k tuhé látce ponořené do kapaliny. Úhel měřený tečnou vycházející z místa styku všech tří fází je právě úhlem kontaktním.



Obr. 14 a) Přisedlá kapka b) Přilínající bublina

## 2.4.2 Nepřímé (tenziometrické) metody

U těchto metod neměříme velikost kontaktního úhlu, ale jinou veličinu, která je následně přepočtena na hodnotu kontaktního úhlu. Nejčastěji se pro přepočet používají hmotnost, síla nebo výška kapilární elevace.

### 2.4.2.1 Analýza profilu kapky

Kapku sedící na pevném povrchu můžeme použít pro výpočet kontaktního úhlu i nepřímou. Využijeme k tomu metodu ADSA (*axisymmetric drop shape analysis* – analýza profilu axisymetrické kapky). Kapka kapaliny nanesená na povrch pevné látky by měla být tak malá, aby se její vzhled odlišoval co nejméně od kulovitého tvaru. Pro výpočet kontaktního úhlu pak potřebujeme změřit jisté parametry kapky. Mezi tyto proměnné patří hlavně výška kapky  $h$ , pro kterou platí:

$$h = R(1 - \cos\theta) \quad (18)$$

Poloměr kapky v místě jejího styku s pevnou látkou  $r_b$  je pak dán rovnicí:

$$r_b = R \cdot \sin\theta \quad (19)$$

$R$  u obou rovnic udává poloměr křivosti. Podílem výšky a poloměru kapky a následnou úpravou získáme jednoduchou rovnici pro výpočet kontaktního úhlu z analýzy profilu kapky:

$$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos\theta}{\sin\theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (20)$$

Pokud vytvořená kapka bude příliš velká, můžou být naměřená data zkreslená gravitací.

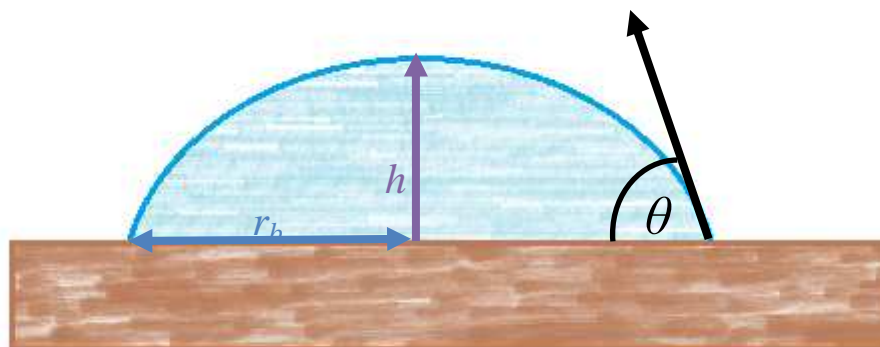
Kapka je stejně jako při přímé goniometrické metodě snímána přes mikroskop a videokameru, která obraz digitalizuje a přes vhodný počítačový program zobrazuje na počítači. Změření požadovaných parametrů již pak není nijak obtížné a je i velmi rychlé. Metoda je také absolutní, skutečně statická a k měření je potřeba pouze velmi malých množství měřených látek. Je vhodná nejen pro analýzu kontaktních úhlů, ale dokáže také analyzovat a proměřit povrchové, popř. mezifázové napětí i plochu povrchu kapky, poloměr křivosti nebo poloměr obvodu smáčení. Můžeme také nastavit různé podmínky při analýze jako tlak nebo teplotu. Měření mohou být prováděna v rychlém sledu, bez zásahu do systému, takže lze sledovat změnu mezifázového napětí systému s časem - je tedy vhodná pro studium systémů, které obsahují povrchově aktivní látky.

Pro povrchy zformované z práškových materiálů a po drsné povrchy můžeme použít modifikaci metody. ASDA-D (*Axisymmetric Drop Shape Analysis – Diameter*) se od základní metody analýzy tvaru kapky liší ve sledovaných parametrech. V tomto případě sledujeme kapku shora a z digitalizovaného obrazu z mikroskopu a videokamery vyhodnotíme střední průměr kapky v místě styku  $r_b$ , který spolu se známým objemem kapky  $V$  dáme do poměru:

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3\sin^3\theta}{\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \quad (21)$$

Kombinací dvou posledních rovnic můžeme pro výpočet kontaktního úhlu rovněž použít poloměr, výšku i objem kapky. Jejich poměr pak vytvoří rovnici:

$$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1 + \cos\theta)}{\pi(2 + \cos\theta)} \quad (22)$$



Obr. 15 Analýza profilu kapky

#### 2.4.2.2 Washburnova metoda

Jak už bylo zmíněno, jsou mnohé metody pro měření kontaktního úhlu práškových materiálů nevhodné nebo se minimálně potýkají s mnoha problémy a následnými nepřesnostmi. Právě Washburnova metoda je navržena výhradně pro jemně rozmělněné materiály a prášky. Měření je založeno na efektu vzlínání kapalin porézním materiálem. Do skleněné trubičky na jedné straně opatřené fritou nebo jinou pro kapalinu propustnou membránou napěchujeme předem definované množství studovaného prášku. Poté skleněnou trubičku, u níž jsme schopni přesně určit průměr, upevníme na rameno elektronických mikrovah. Pod takto připravený vzorek umístíme nádobu s kapalinou a trubičku spustíme do takové výšky, kdy se fritu právě dotkne hladina. Díky kapilárním silám začne kapalina prostupovat fritou a póry mezi částicemi práškového materiálu. Zásluhou toho, že je trubička zavěšená na mikrováhy, můžeme pozorovat a zaznamenávat změnu váhy v závislosti na čase. Použitím Washburnovy rovnice pak určíme kontaktní úhel:

$$\cos\theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \gamma_{lg} C} \quad (23)$$

Označení neznámých:  $\theta$  kontaktní úhel;  $m$  váha vzorku;  $t$  čas od okamžiku sběru dat do konstantní hmotnosti trubičky;  $C$  dimenzní konstant závislá na pórovitosti a stupni udusání

prášku v trubičce (důležité pro opakovatelnost a reprodukci výsledků);  $\rho$  hustota použité kapaliny;  $\gamma_{lg}$  povrchové napětí kapaliny a  $\eta$  viskozita kapaliny.

Druhou možností využití skleněné trubičky s udusaným práškem je sledování maximální výšky prostupu kapaliny. Pro tyto účely použijeme trubičku označenou ryskami a výšku, do které kapalina vystoupí, odečteme katetometrem. Rovnice, která nám pomůže definovat kontaktní úhel pro tuto metodu, se nazývá *Poiseuilleho vztah*, který popisuje rovnováhu mezi viskózními, hydrostatickými a kapilárními silami:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2 \Delta P}{8\eta h} \quad (24)$$

kde  $v$  je rychlost pronikání (pronikání) kapaliny do pórů,  $h$  je výška, do které vystoupá čelo kapaliny za čas  $t$ , dále pak  $R_D$  je průměrný hydrodynamický poloměr pórů,  $\eta$  je viskozita kapaliny a  $\Delta P$  je rozdíl tlaků, který se definuje:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lg} \cos\theta_A}{R_S} - h\rho_l g \quad (25)$$

kde  $\rho$  a  $\gamma_{lg}$  je hustota a povrchové napětí kapaliny,  $\theta_A$  je advancing contact angle,  $R_S$  je statický průměrný poloměr pórů a  $g$  je gravitační konstanta. Pokud zanedbáme hydrostatický tlak a rovnici integrujeme, dostaneme *Washburnovu rovnici*:

$$h^2 = \frac{r\gamma_{lg} \cos\theta_A}{2\eta} t \quad (26)$$

Obě finální rovnice (23) a (26) však mají dvě neznámé. V případě rovnice (23) je to proměnná  $C$ , u druhé rovnice je to parametr  $r$  (udávající velikost pórů) a dále pak u obou sledovaný kontaktní úhel  $\theta$ . Proto nejdříve použijeme kapalinu, která studovaný materiál dokonale smáčí, čili má  $\theta_A = 0$  (obvykle se používá hexan nebo heptan). Tím určíme parametr  $C$  nebo  $r$  (podle použité metody) a poté již můžeme určit hodnotu kontaktního úhlu pro jakoukoli kapalinu.

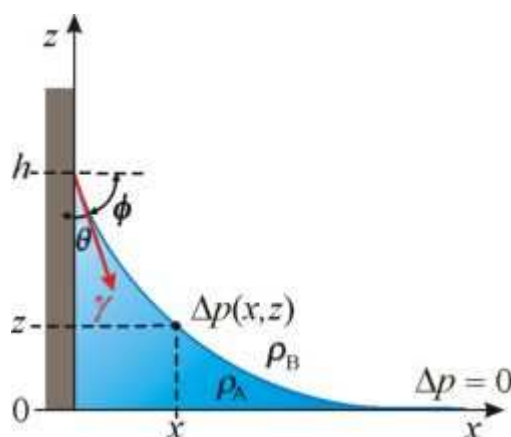
### 2.4.2.3 Vzestup kapaliny na svislé destičce

Při měření kontaktního úhlu můžeme též využít jevu, kdy meniskus kapaliny vystoupá po svislém povrchu pevné látky, která je do kapaliny ponořená. Podobný princip se využívá

těž u metody na nakláněné desce, která je již popsána výše. V tomto případě je však deska pevně upevněna a nijak se nehýbe. Metoda se může použít jednak k měření kontaktního úhlu, ale také ke stanovení hodnoty povrchového, popř. mezifázového napětí (až po změření kontaktního úhlu, nebo je-li úhel nulový). Deska musí být dostatečně silná a široká a platí pro ni následující vztah:

$$\sin\theta = 1 - \frac{\Delta\rho gh^2}{2\gamma} \quad (27)$$

kde  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot kapaliny A a vrchní plynné nebo druhé kapalně fáze B,  $\theta$  úhel smáčení,  $h$  výška, do níž vystoupí meniskus, a  $\gamma$  povrchové, popř. mezifázové napětí.



Obr. 16 Vzestup kapaliny na svislé desce [14]

Přesnost metody závisí především na přesnosti určení výšky menisku. K tomu je používáno katetometru, který dovoluje stanovit rozdíl výšek s přesností na tisícinu milimetru. Metoda je zvláště vhodná pro měření kontaktního úhlu jako funkce rychlosti postupu nebo ústupu rozhraní a pro měření teplotní závislosti kontaktního úhlu.

#### 2.4.2.4 Wilhelmyho metoda

Metoda pojmenovaná po německém vědci a chemikovi Ludwigu Ferdinandovi Wilhelmy (1812 – 1864), měří hmotnost destičky, která je ponořena do kapaliny [13]. Destička o přesně definované velikosti (nejčastěji obdélníková destička, možné je však také pracovat s koulí, diskem, tyčinkou či trubičkou) je zavěšena na velmi přesné váhy. Pod ní se

umístí nádoba s kapalinou, která se automatickým posuvem vyzdvihuje směrem k destičce. Při styku destičky a kapaliny se prudce zvýší hmotnost a zastaví se posun nádoby s kapalinou. V tomto okamžiku je možno odečíst advancing contact angle. Opačným postupem lze také získat hodnotu receding contact angle – tzn.: destička vzorku se spustí několik milimetrů pod hladinu a nádobka sestupuje dolů. Opět v okamžiku, kdy je zaznamenána velká změna hmotnosti  $\Delta m$ . Ta je v určité rovnováze s povrchovým napětím kapaliny  $\gamma_{lg}$  a kontaktním úhlem  $\theta$ . Rovnováha je teoreticky popsána rovnicí:

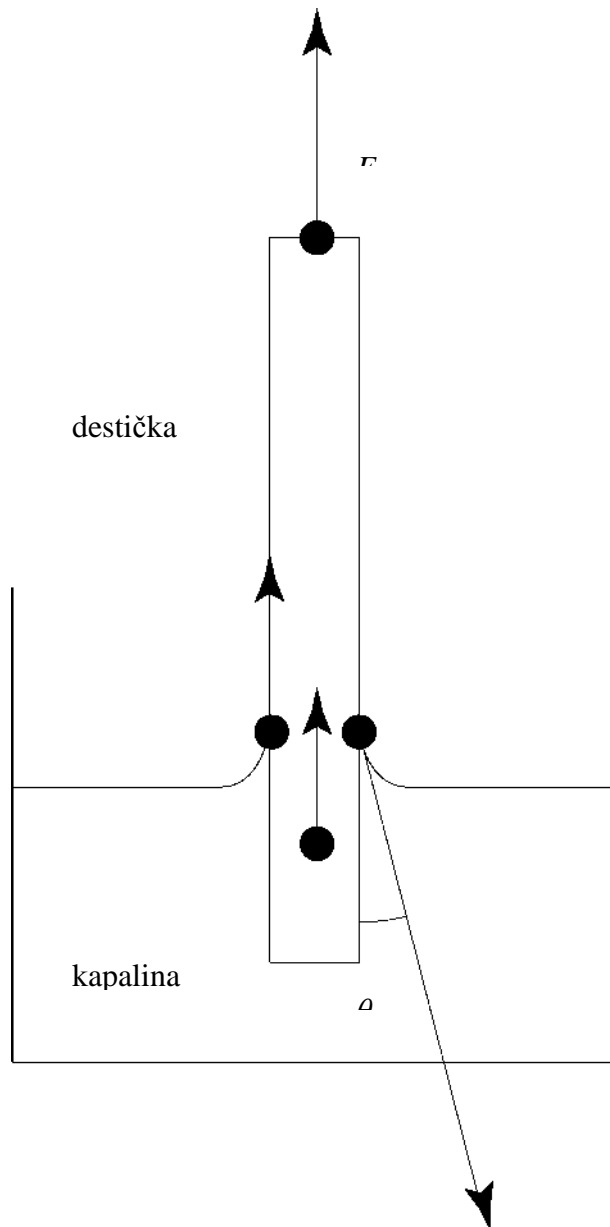
$$F_W = \Delta mg = 2(d + l)\gamma_{lg}\cos\theta \quad (28)$$

kde  $F_W$  je Wilhelmyho síla,  $g$  je gravitační zrychlení,  $d$  a  $l$  rozměry destičky (délka a tloušťka). Z toho je jasné, že pro měření kontaktního úhlu je třeba nejdříve znát povrchové napětí zkoumané kapaliny nebo naopak při zjišťování povrchového napětí je nutné předem vědět hodnotu kontaktního úhlu. Druhý případ je možno vyřešit použitím destičky z platiny, pro kterou je ve většině kapalin hodnota úhlu smáčení  $\theta = 0^\circ$ .

Je-li destička zanořena příliš do kapaliny, musíme počítat také s kapalinou vytlačenou ponořenou částí destičky. Objem takto vyhnané kapaliny  $V$  společně s hustotou  $\rho$  je pak třeba od Wilhelmyho síly odečíst.

$$F_W = 2(d + l)\gamma_{lg}\cos\theta - V\rho g \quad (29)$$

Takto popsaná Wilhelmyho metoda je označovaná jako statická. Má řadu omezení a může docházet k řadě chyb v měření. Například bobtnání při delších měřeních, adsorpce par kapaliny. Důležité, ale někdy velmi těžko splnitelné, je také použití takové destičky, která má konstantní rozměry obvodu v celé své výšce, neboť změny by mohly ovlivnit plochu, na kterou se kapalina dokáže navázat a tím i třeba výrazně změnit naměřenou hmotnost mikrováhami.



Obr. 17 Schéma Wilhelmyho statické metody [15]

Některé tyto problémy dokáže odstranit druhý typ Wilhelmyho metody. Bývá označován jako dynamický. V tomto režimu je destička vzorku opět zavěšena na mikrováhách a pod ní je umístěna nádobka s kapalinou. Kapalina se vyzvedne do maximální výšky ke vzorku, kdy však ještě nedojde k jejich vzájemnému kontaktu (2 – 4 mm). V tento okamžik má destička hmotnost, kterou nastavíme jako nulovou. Následuje postupné přibližování destičky k povrchu kapaliny a přitom mikrováhy neustále zaznamenávají hmotnost. Následuje moment, kdy hrana destičky dotkne hladiny kapaliny, zaznamenáme prudkou změnu hmotnosti (ZDOI). Poté však destička ještě stále postupuje pod povrch kapaliny a po tuto dobu – měříme advancing contact angle  $\theta_A$ . Motorek zodpovědný za vyzdvihávání nádobky



s kapalinou je zastaven až ve chvíli, kdy je určitá část destičky ponořena v kapalině (například 5mm po tom, co se hladina setká s hranou destičky). Pak se pohyb motorku obrátí, nádoba s kapalinou začne klesat, destička se pomalu vynořuje. Ústup kapaliny je doprovázen zvýšenou váhou a nastává zde možnost měřit kontaktní úhel sestupný  $\theta_R$ .

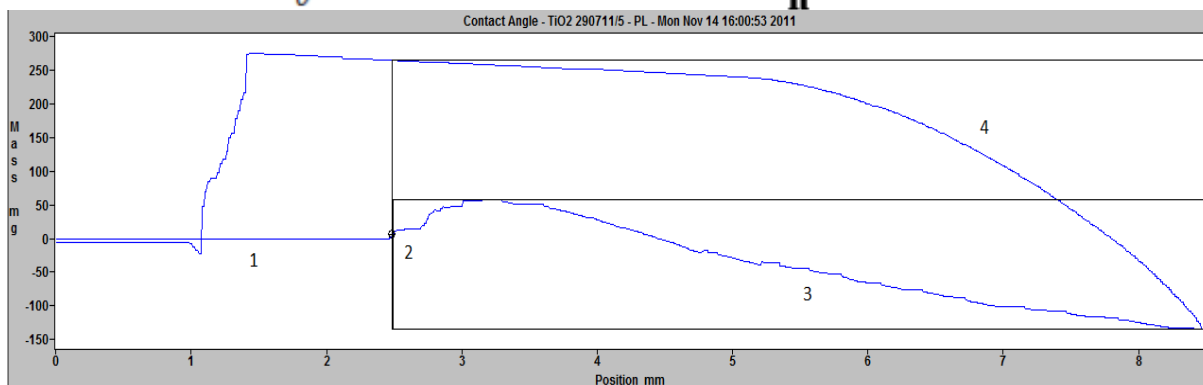
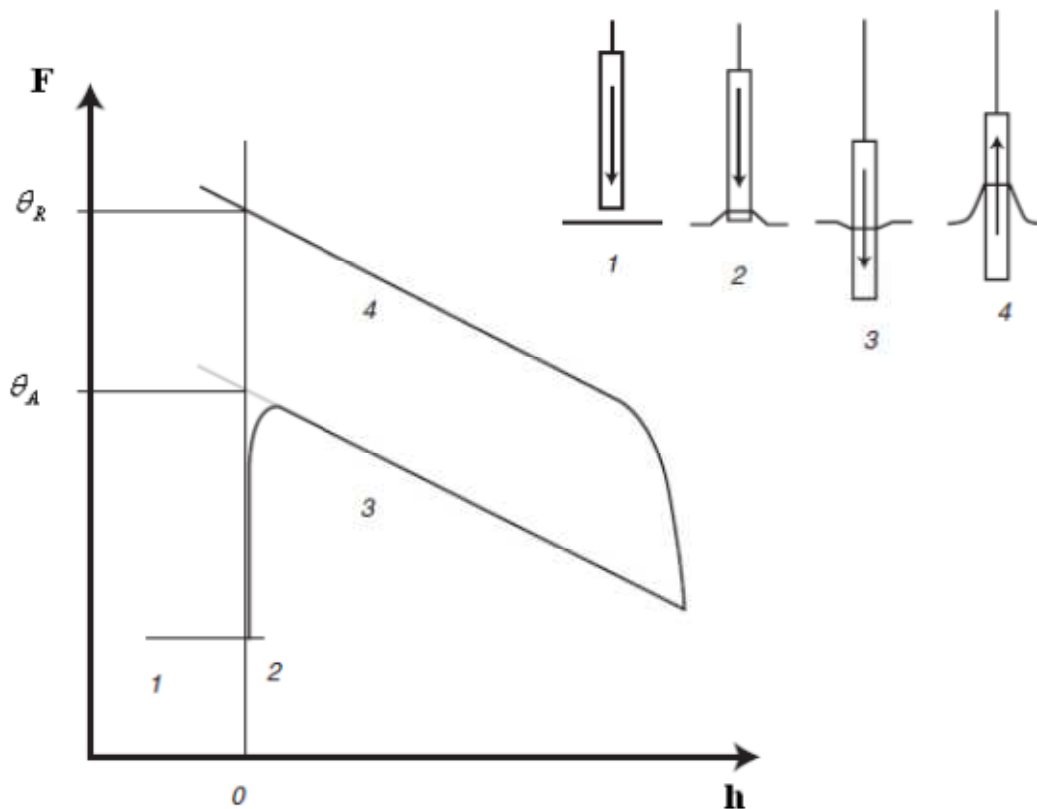
Rozdíl mezi hodnotami  $\theta_A$  a  $\theta_R$ , hystereze kontaktního úhlu  $H \equiv \Delta\theta = \theta_A - \theta_R$ , je dán zejména povrchovými nerovnostmi, chemickou heterogenitou, adsorpcí a desorpcí na povrchu tuhé látky.

Jelikož pohyb motorku je velmi pomalý (řádově  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) mohou mikrováhy velmi přesně zaznamenat hmotnost destičky v jakémkoli bodě experimentu. Wilhelmyho sílu pak v kterémkoli bodě charakterizuje rovnice:

$$F_W = mg - \rho g d h l + 2(d + l)\gamma_{lg}\cos\theta \quad (30)$$

kde  $m$  je hmotnost destičky,  $\rho$  je hustota testovací kapaliny,  $h$  je hloubka ponoření vzorku,  $l$  je délka smáčené hrany destičky,  $d$  je tloušťka destičky,  $\gamma_{lg}$  je povrchové napětí testovací kapaliny,  $g$  je tíhové zrychlení a  $\theta$  je aktuální kontaktní úhel.

Po zakreslení dat v průběhu celého experimentu do grafu dostaneme takzvanou *hysterezní křivku*.



Obr. 18 Typická hysterezní křivka při měření Wilhelmyho metodou v dynamickém režimu, doplněná o znázornění pozice destičky [12] a příkladem z praktického měření, před dotykem s hladinou kapaliny (1), v okamžiku styku kapaliny a hranou destičky (2), zanořování (3) a vynořování destičky (4)

Tato jednoduchá technika také dokáže rychle a kvantitativně vyhodnotit smáčivost práškových materiálů bez technických problémů s pojených s lisováním vzorků do podoby tablet, které je nutné provést při použití metody sedící kapky či Washburnovy metody. [12]

Výhody dynamické metody oproti jiným metodám při měření smáčivosti práškových materiálů jsou značné: jednoduchost měření a vybavení, potřeba pouze malého množství prášku, snižuje citlivost na rozpustnost prášku, širší rozsah měřitelných úhlů, můžeme měřit úhly hrubších a přírodních práškových materiálů. [15]

Dynamický režim Wilhelmyho metody byl také použit v praktické části této bakalářské práce.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této předložené bakalářské práce měla za cíl změřit kontaktní úhel vybraných práškových pigmentů titanové běloby  $\text{TiO}_2$ , která se používá jako hlavní složka nátěrových hmot, dále pak se uplatňuje v potravinářství (potravinářské barvivo E171), v kosmetickém průmyslu, kde se přidává do opalovacích krémů jako absorbent UV záření, barvicí pigment či zahušřovadlo. Po celém světě se tohoto pigmentu vyrobí miliony tun každý rok. Jedním z největších evropských a jediným českým výrobcem titanové běloby je společnost Precheza a.s. sídlící v Přerově. Ročně zde vyrobí až 45 tisíc tun této chemikálie. Firma se však snaží nalézt nové techniky a způsoby výroby anorganického pigmentu běloby a také nové druhy, které lépe odolají vnějším vlivům, budou světlostálé a měly dobrou smáčivost.

Právě smáčivost prášku  $\text{TiO}_2$  je velmi důležitá pro jejich následné využití. Čím lépe bude připravená prášková látka smáčet, tím lépe se poté rozmíchá v disperzi pro vlastní aplikaci nátěrové hmoty a je tak připravena k použití.

Obdržené vzorky z přerovského závodu byly podrobeny měření kontaktního úhlu za použití dynamické Wilhelmyho metody.

#### 3.1 Použité chemikálie a vybavení

Pro měření kontaktního úhlu bylo vybráno několik vzorků získaných z firmy Precheza a.s. Byly připraveny odlišnými technikami a mají různou povrchovou úpravu, proto se výsledky kontaktního úhlu pro různé vzorky mění. Všechny vzorky pigmentu  $\text{TiO}_2$  byly označeny kódem a před měřením byly pro dosažení shodného výchozího stavu pro všechna měření vysušeny v sušárně po dobu 2 hodin při teplotě  $105^\circ\text{C}$ .

Kapalinou, pro kterou se určoval kontaktní úhel, byla demineralizovaná voda ( $\kappa < 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , AQUAL 29).. Práškové pigmenty byly nanášeny na krycí mikroskopické sklíčko. Aby se prášek na sklíčku udržel, bylo zapotřebí najít vhodný způsob a médium, které by udrželo prášek na skleněné desce, ale zároveň příliš neovlivňovalo výsledky měření. Pro tento experiment bylo použito komerčně dostupné kontaktní lepidlo Sprüh Kleber ve spreji od společnosti UHU<sup>®</sup>. Připravené vzorky pak byly podrobeny měření úhlu smáčení na přístroji

CAHN DCA 315 (fotografie přístroje v Příloze 1). Nastavení přístroje je popsáno v následující kapitole.

Mezi další použité pomůcky patřilo běžné vybavení laboratoře, jako jsou kádinky, pinzety a špachtle.

### 3.2 Nastavení přístroje

Celá komunikace s přístrojem CAHN DCA 315 probíhá přes připojený počítač, který je k zařízení připojen sériovým portem. Zařízení dovoluje měřit jak kontaktní úhel, tak povrchové napětí. Veškeré potřebné nastavení přístroje probíhá přes software, který je nainstalován v počítači (dodává se s přístrojem). Jedná se o program WinDCA ve verzi 2.04. Základní parametry uvedeny v Tabulce 1, celkové nastavení, které bylo používáno při každém měření v praktické části této bakalářské práce, je shrnuto v Tabulce 2.

Tabulka 1: Základní technické parametry přístroje CAHN DCA 315

#### *CAHN DCA 315*

Rozsah měření	Povrchové napětí	1 – 2000 mN/m
	Kontaktní úhel	0 – 180°
Přesnost měření	Povrchové napětí	+/- 0,01 mN/m
	Kontaktní úhel	+/- 0,01°
Rozměry vzorku	Max. hmotnost	100 g
	Max. délka	75 mm
	Min. tloušťka	0,1 mm
Posuvná podložka	Max. posun	70 mm
	Automatický posun	40 mm
	Rozlišení	0,0001 mm
	Max. rychlost posunu	24 µm/s
	Min. rychlost posunu	2 µm/s

Tabulka 2: Nastavení přístroje pro účely bakalářské práce

**CAHN DCA 315**

Nastavení kontaktního úhlu	Povrchové napětí	72,600 mN/m
	Práh citlivosti ZDOI	1,00 mg
	Gravitační zrychlení	980 cm/sec <sup>2</sup>
Destička	Tvar	deska
	Šířka	24,000 mm
	Tloušťka	0,300 mm
Další nastavení	Rychlost posunu	16 μm/s
	Hloubka zanoření od ZDOI	6 mm
	Počet cyklů	1

*Zero depth of immersion (ZDOI)* neboli nulová hloubka ponoření je okamžik styku hrany destičky s hladinou kapaliny. Od tohoto okamžiku je možné měřit vzestupný kontaktní úhel, proto je nutné nastavit práh citlivosti pro tento moment a hloubku, do které se bude destička nořit pod hladinu.

### 3.3 Příprava destičky

Příprava destičky pro měření dynamickou Wilhelmyho metodou probíhala následovně. Krycí mikroskopické sklíčko bylo uchyceno pomocí pinzety a následně na něj bylo po obou stranách ze zhruba 20 cm rozprášeno lepidlo sprejovým rozprašovačem. Na skle se vytvořila celistvá vrstva lepidla, nechtěný přebytek byl případně odstraněn. Takto připravená destička byla na 10 minut odstavena do svislé polohy, aby lepidlo částečně zaschlo. Poté byla na skleněný plátek uchycený do pinzety nanesa vrstva prášku titanové běloby (Příloha 2). Prášek byl poté na lepidivé ploše pečlivě přitlačen. Po prvních experimentech, kdy se velmi silná vrstva prášku při zanořování do kapaliny odlepovala a zkreslovala tak výsledky prudkou změnou váhy, se více osvědčilo destičku od prášku co nejdůkladněji oklepat, případně i otřít štetěčkem. Destička takto opatřená pigmentem se uchytila do spony s háčkem (Příloha 3), který se zavěsil na rameno mikrovah přístroje DCA 315. Pod připravený vzorek se pak dala

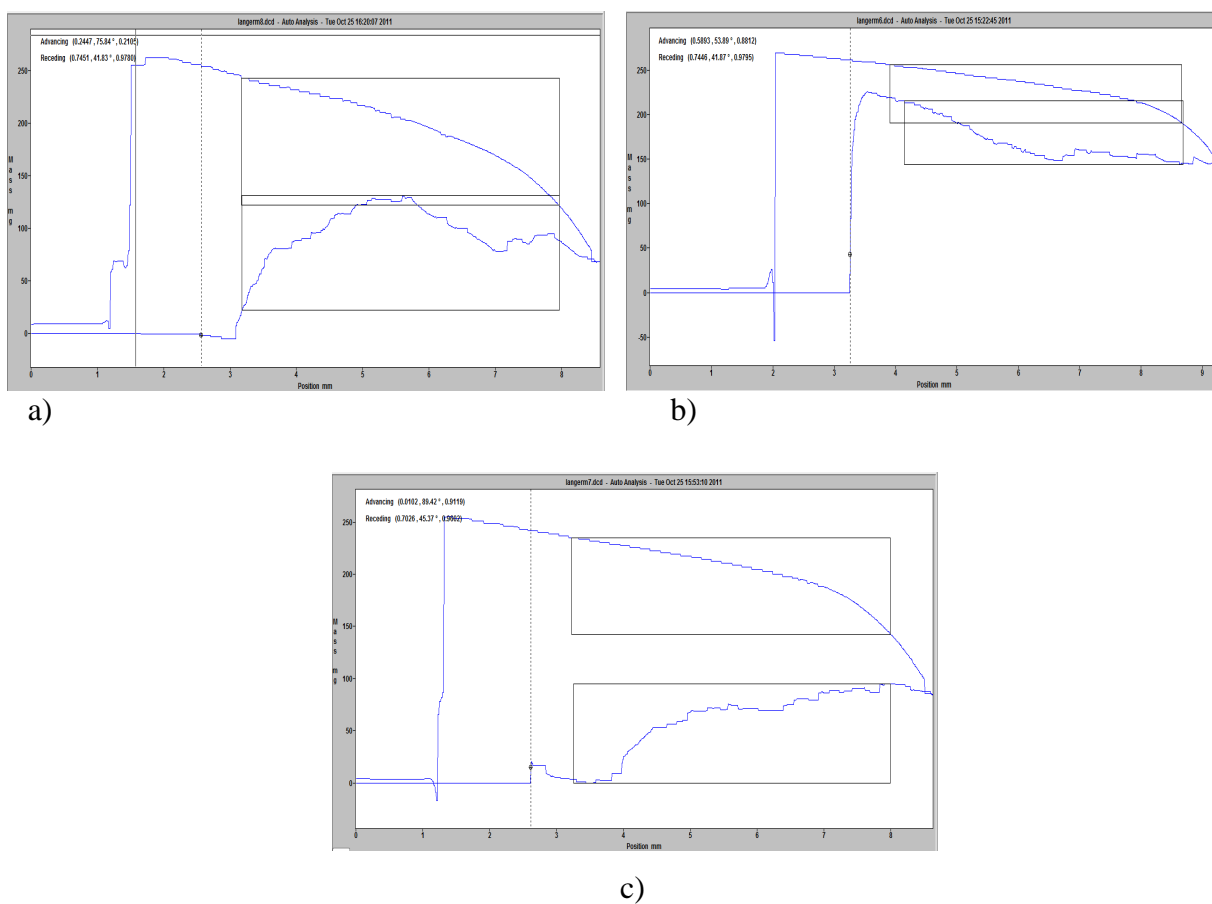
nádobka s destilovanou vodou, aby mohla být následně vyzdvižena do výšky, kdy hladina kapaliny byl zhruba 2 - 3 mm od hrany destičky (Příloha 4). Nutné také bylo zabezpečit, aby destička byla zavěšena tak, aby její hrana byla vodorovně a při zanořování do kapaliny přišla do styku s hladinou celá plocha hrany desky. Teprve až po důkladné kontrole všech těchto aspektů se započne samotné měření. Start měření je ovládán přes počítačový program, který následně zaznamenává průběh měření a na jeho konci také stanoví vypočítaný kontaktní úhel  $\theta_A$  i  $\theta_R$ .

## 4. Výsledky a diskuze

Výsledky měření kontaktních úhlů u vzorků oxidu titaničitého naměřené dynamickou metodou Wilhelmyho destičky jsou shrnuty níže v přehledných tabulkách, krátce okomentovány a doloženy grafy.

### 4.1 Měření vzorku PUW1

Následující grafy hysterezních křivek zaznamenávají výsledky měření vzorku PUW1 s povrchovou úpravou pro vodné prostředí:



Obr. 19 a) b) c) Grafy měření vzorku PUW1

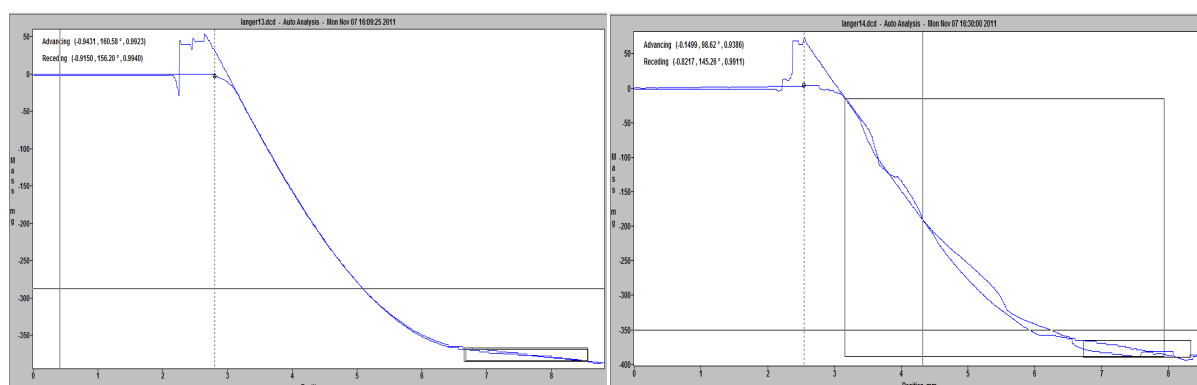


Tabulka 3: Výsledky vzorku PUW1

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	53,83	41,87
2	75,84	41,83
3	89,42	45,37
Průměr	73,03	43,02
Směrodatná odchylka	14,66	1,66

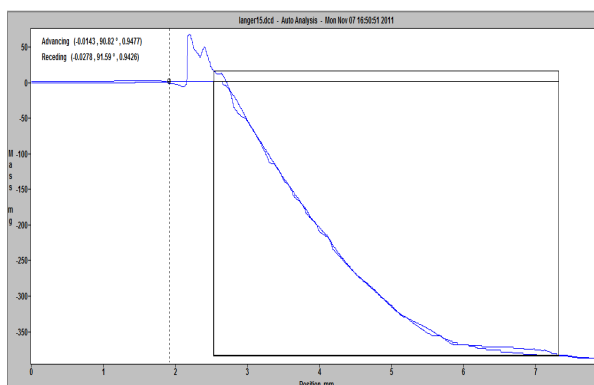
#### 4.2 Měření vzorku PUW1P

Následují grafy z měření vzorku PUW1P s povrchovou úpravou pro nevodné prostředí a tabulka shrnující výsledky.



a)

b)



c)

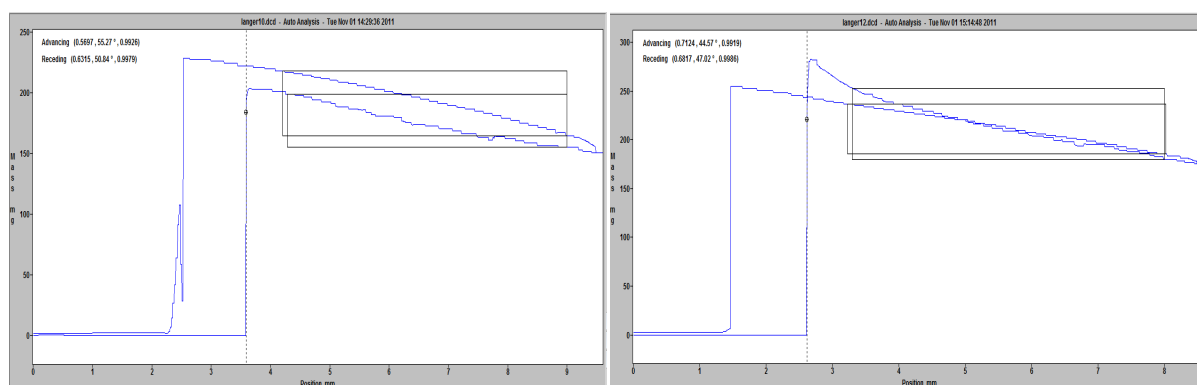
Obr. 20 a) b) c) Grafy měření vzorku PUW1P

Tabulka 4: Výsledky vzorku PUW1P

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	160,58	156,20
2	98,62	145,26
3	90,82	91,59
Průměr	116,67	131,02
Směrodatná odchylka	31,21	28,23

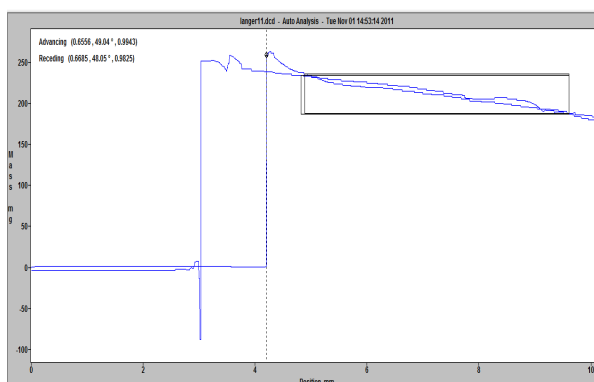
### 4.3 Měření vzorku PUW2

Následují grafy s výsledky z měření vzorku PUW2 s hydrofilní povrchovou úpravou a tabulka výsledků.



a)

b)



c)

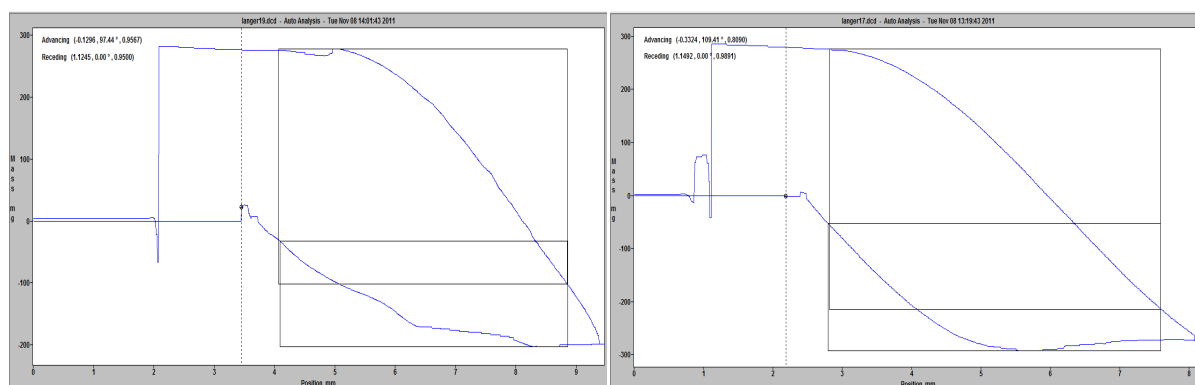
Obr. 21 a) b) c) Grafy měření vzorku PUW2

Tabulka 5: Výsledky vzorku PUW2

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	55,27	50,84
2	49,04	48,05
3	44,57	47,02
Průměr	49,63	48,64
Směrodatná odchylka	4,39	1,61

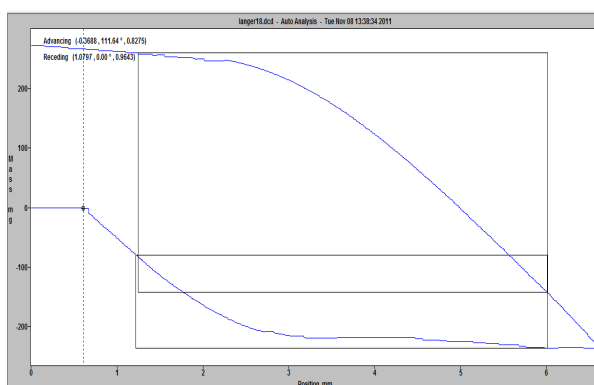
#### 4.4 Měření vzorku SMW5

Pokračují grafy z měření vzorku SMW5 opět s hydrofilní povrchovou úpravou a výsledky shrnuté v tabulce.



a)

b)



c)

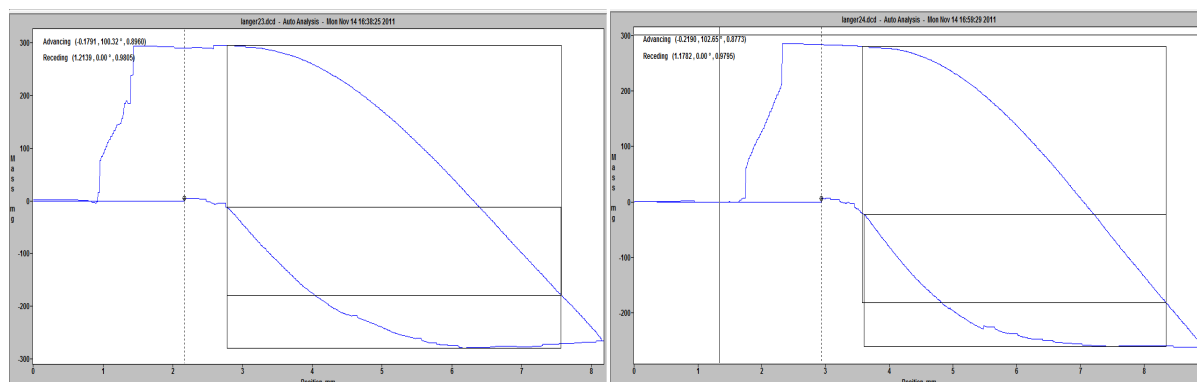
Obr. 22 a) b) c) Grafy měření vzorku SMW5

Tabulka 6: Výsledky vzorku SMW5

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	109,41	0,00
2	111,64	0,00
3	97,44	0,00
Průměr	106,16	0,00
Směrodatná odchylka	6,24	0,00

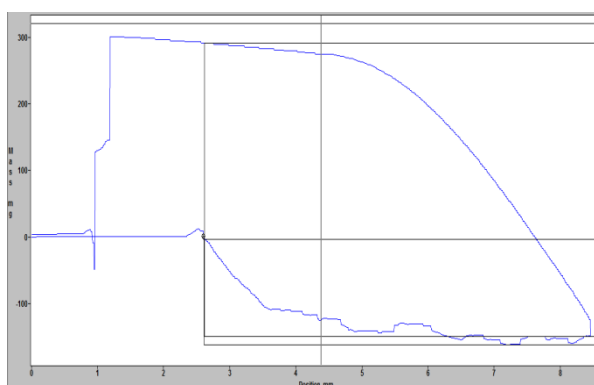
#### 4.5 Měření vzorku SMW7

Následující grafy zaznamenávají měření vzorku SMW7 s povrchovou úpravou pro vodné prostředí:



a)

b)



c)

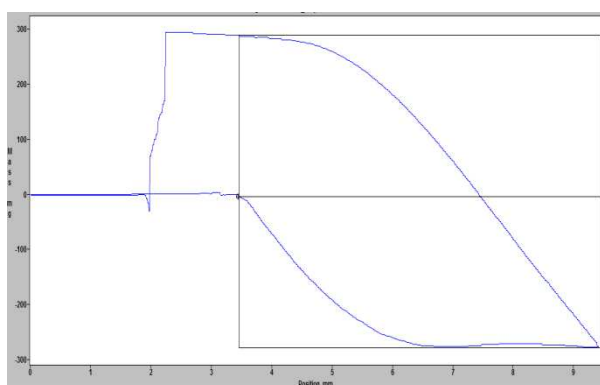
Obr. 23 a) b) c) Grafy měření vzorku SMW7

Tabulka 7: Výsledky vzorku SMW7

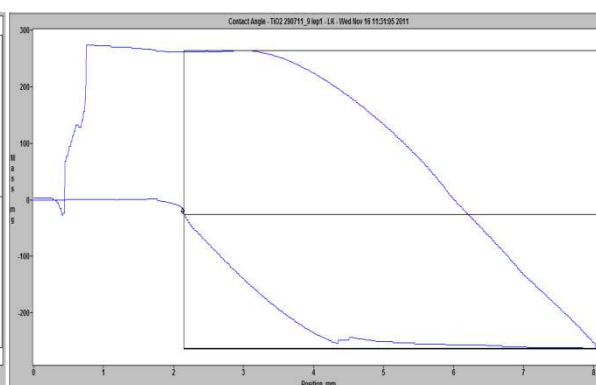
Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	100,32	0,00
2	102,65	0,00
3	114,29	0,00
Průměr	105,75	0,00
Směrodatná odchylka	6,11	0,00

#### 4.6 Měření vzorku SMW9

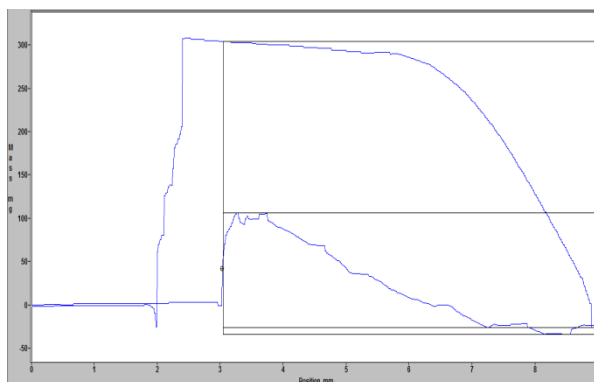
Následují grafy s výsledky z měření vzorku SMW9 s povrchovou úpravou pro vodné prostředí a tabulka výsledků.



a)



b)



c)

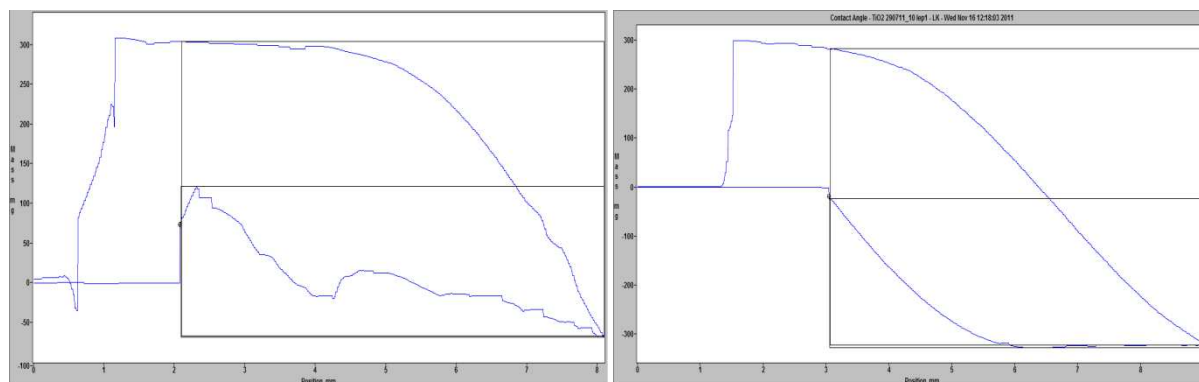
Obr. 24 a) b) c) Grafy měření vzorku SMW9

Tabulka 8: Výsledky vzorku SMW9

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	114,74	0,00
2	103,35	0,00
3	77,59	0,00
Průměr	98,56	0,00
Směrodatná odchylka	15,54	0,00

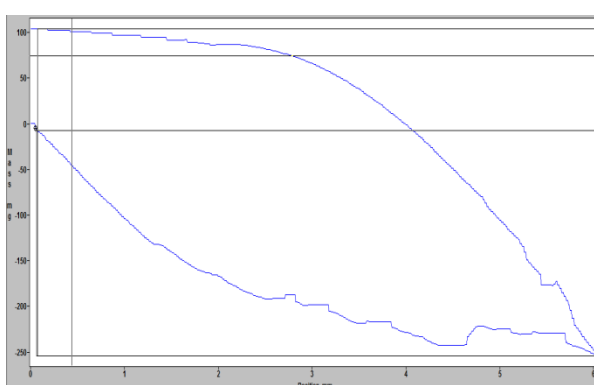
#### 4.7 Měření vzorku SMW10

Následují grafy s výsledky z měření vzorku SMW10 a tabulka výsledků.



a)

b)



c)

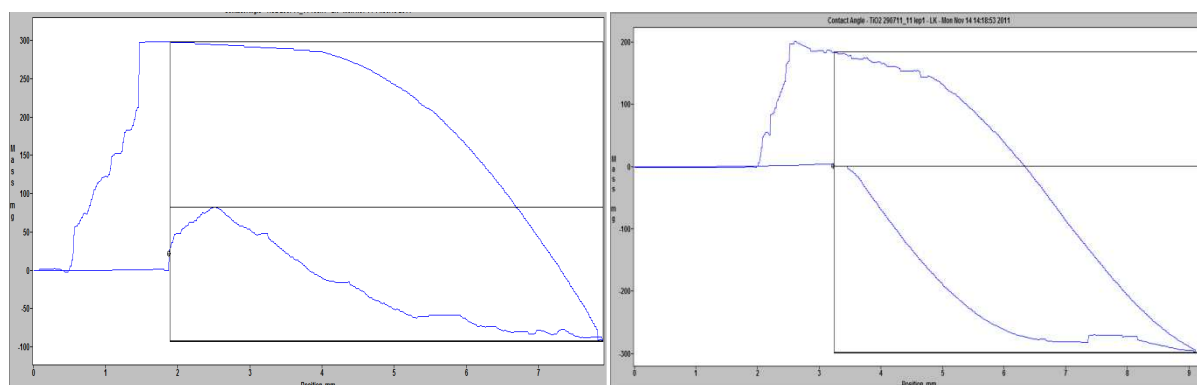
Obr. 24 a) b) c) Grafy měření vzorku SMW10

Tabulka 9: Výsledky vzorku SMW10

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	111,97	0,00
2	135,46	0,00
3	138,23	0,00
Průměr	128,55	0,00
Směrodatná odchylka	11,78	0,00

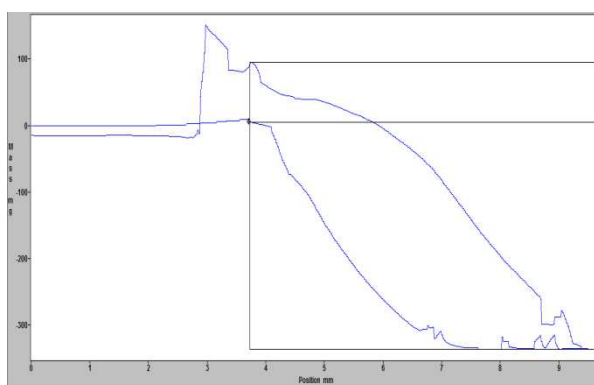
#### 4.8 Měření vzorku SMW11

Následují grafy s výsledky z měření vzorku SMW11 s hydrofilní povrchovou úpravou a tabulka výsledků.



a)

b)



c)

Obr. 25 a) b) c) Grafy měření vzorku SMW11

Tabulka 10: Výsledky vzorku SMW11

Měření	Advancing [°]	Receding [°]
1	75,18	52,96
2	73,44	65,05
3	110,74	81,67
Průměr	86,45	66,56
Směrodatná odchylka	17,19	11,77

#### 4.9 Souhrn měření

Tabulka 11: Souhrn měření (kontaktní úhly jsou zaokrouhleny na celé jednotky)

Vzorek	Advancing [°]	Receding [°]
Čisté lepidlo	89	53
PUW1	73	43
PUW1P	117	131
PUW2	50	49
SMW5	106	0
SMW7	106	0
SMW9	99	0
SMW10	129	0
SMW11	86	67

Po změření všech obdržných vzorků a zprůměrování naměřených hodnot je zřejmé, že hodnotu úhlu smáčení ovlivňuje nejen typ povrchové úpravy, ale i další charakteristiky studovaných práškových pigmentů. Jednoznačně lze rozlišit mezi pigmenty s povrchovou úpravou pro různé typy prostředí – vzorek pigmentu označený PUW1P, který jediný měl hydrofobní povrchovou úpravu, vykazuje velmi špatné smáčení vodou v obou měřících



cyklech. Ostatní vzorky pigmentů, které byly povrchově upraveny pro dispergaci ve vodném prostředí vykazují alespoň v části měřicího cyklu známky dobrého či velmi dobrého smáčení. Ale i mezi těmito vzorky byl zásadní rozdíl, daný zejména odlišným chováním ve druhé části měřicího cyklu (hodnoty sestupného kontaktního úhlu  $\theta_R$ ). Vzorky pigmentů označené jako PUW1, PUW2 a SMW11 vykazovaly sice v první fázi měřicího cyklu poměrně dobré smáčení vodou ( $\theta_A < 90^\circ$ ), ale ve druhé fázi docházelo jen k mírnému zlepšení smáčení. Naopak vzorky SMW5, SMW7, SMW9, SMW10 sice v první fázi měřicího cyklu vykazovaly špatné smáčení vodou, ale ve druhé fázi již byl kontaktní úhel nulový, tedy materiál byl smáčen ideálně. To velmi pravděpodobně souvisí s adsorpcí molekul vody na povrchu částic pigmentu, resp. jeho povrchové úpravy. Rozdíl oproti vzorku SMW11 je v tomto případě z fyzikálního hlediska dán zejména rozdílnou velikostí měrného povrchu - vzorek pigmentu značený SMW11 má ze všech měřených vzorků nejmenší měrný povrch, proto na něm nejhůře probíhá adsorpce molekul vody.

## 5. Závěr

Cílem této práce bylo testování metody studia smáčivosti práškových anorganických pigmentů na bázi  $\text{TiO}_2$  za využití dynamické Wilhelmyho metody. Studium smáčivosti práškových materiálů je obecně komplikováno nízkou reprodukovatelností výsledků měření, spojenou se složitou přípravou práškového materiálu do formy vhodné pro měření smáčivosti.

V rámci této práce byla zvolena dynamická Wilhelmyho metoda, která je založena na měření změny hmotnosti měřící destičky při ponořování a vynořování z objemu použité kapaliny. Pro využití této metody pro studium smáčivosti práškových materiálů je nutné fixovat práškový materiál na povrchu měřící destičky. V rámci realizovaných experimentů byla studována možnost fixace práškového pigmentu na povrchu měřící destičky prostřednictvím lepidla vytvořené nástřikem komerčně vyráběného kontaktního lepidla Sprüh Kleber od firmy UHU®. Na takto vytvořenou lepidlovou vrstvu byl nanesen studovaný práškový materiál a následně bylo provedeno standardní měření kontaktního úhlu práškového materiálu podle postupu dynamické Wilhelmyho metody ve vodě.

Experimentální výsledky, získané pro řadu komerčních typů  $\text{TiO}_2$  pigmentů potvrzují aplikovatelnost a použitelnost uvedené metody přípravy práškového materiálu pro měření kontaktního úhlu. Z naměřených hodnot kontaktních úhlů lze vyvozovat závěry o smáčivosti vzorků a jejich povrchové úpravě pro vodné či nevodné prostředí. Navíc lze z naměřených hodnot kontaktních úhlů usuzovat na další typy interakcí studovaného práškového materiálu s použitou kapalinou (vodou), zejména z hlediska vyhodnocení míry adsorpce molekul rozpouštědla na povrchu studovaného práškového materiálu.

## Summary

The aim of this thesis was testing methods and studying the wettability of powdered inorganic pigments  $\text{TiO}_2$  using a dynamic Wilhelmy method. Study of wettability of powders is generally complicated by the low reproducibility of the measurement results and complicated preparation of powdered material into a form suitable for the measurement of wettability.

For this work was chosen dynamic Wilhelmy method that is based on measuring changes weight during immersion and emergence of the plate of the volume of a liquid. To use this method for the study of wettability of powders is necessary to fix the powdered material on the surface of measuring plate. By experiments was studied the possibility of fixation powdered pigment on the surface of measuring plate with adhesive layer, which was formed by spraying a commercially produced contact adhesive UHU<sup>®</sup> Sprüh Kleber. Powdered material was applied on this adhesive layer and then standard measurement of contact angle of powdered material according to the procedure dynamic Wilhelmy method in water.

Experimental results obtained for many types of commercial  $\text{TiO}_2$  pigments confirm the applicability and usability of this preparation method for the powdered material and measuring the contact angle. We can infer conclusions about the wettability of samples and their surface treatment for aqueous or non-aqueous environment. Moreover there are other types of interactions between studied powder and used liquid (water), which we can deduce from the contact angle measurements; primarily the level of adsorption of solvent molecules on the surface of powdered material.

## 6. Použitá literatura

1. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2005, ISBN 80-8070-579-X
2. *Katedra fyziky Přf OU*, 2012. <http://artemis.osu.cz:8080> Přečteno 29. dubna 2012
3. Moore W. J.: *Fyzikální chemie*, SNTL – Nakladatelství technické literatury n. p., Praha 1981
4. Hiemenz P. C.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel 1986
5. *Vodíková vazba* [online], poslední aktualizace 7. dubna 2012 04:26 [cit. 3. 5. 2012], Wikipedie. Dostupné z WWW:  
<[http://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADkov%C3%A1\\_vazba](http://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADkov%C3%A1_vazba)>
6. *Malíjevský A., Novák J., Labík S., Malíjevská I.*, 2001.  
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>. Přečteno 14. dubna 2012
7. *vydavatelstvi.vscht.cz*, 2005. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/uhel\\_smaceni.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html). Přečteno 1. 5. 2012
8. Šimek L., Hrnčířík J.: *Fyzikální chemie I.*, UTB Zlín 2005, ISBN 80-7318324-2.
9. *Viková M.*, 2006.  
[http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni\\_stranky/vikova.martina/teaching/11smac3.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/11smac3.pdf). Přečteno 17. dubna 2012
10. *vydavatelstvi.vscht.cz*, 2005. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/mereni\\_uhlu\\_smaceni.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html). Přečteno 30. dubna 2012
11. *vydavatelstvi.vscht.cz*, 2005. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/metody.analyza\\_profilu\\_kapky\\_-adsa-.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.analyza_profilu_kapky_-adsa-.html). Přečteno 1. května 2012
12. Kvítek L., Píkal P., Kovaříková L., Hrbáč J.: *The study of the wettability of poder inorganic pigments based on dynamic contact angle measurements using wilhelmy metod.* [online]. 2002, *Chemica* 41, [cit. 2012-4-18]. Dostupný z WWW:<<http://publib.upol.cz/~obd/fulltext/Chemica41/CHemica41-3.pdf>>
13. *Ludwig Wilhelmy* [online], poslední aktualizace 28. ledna 2012 21:23 [cit. 3. 5. 2012], Wikipedie. Dostupné z WWW:  
<[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ludwig\\_Wilhelmy&action=history](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ludwig_Wilhelmy&action=history)>
14. *Kmlinux: Učební materiály – Měření KÚS. FJFI ČVUT Praha.* 2008.  
<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz>. Přečteno 1. května 2012

15. Pepin X., Blanchon S., Couarraze G.: *Powder dynamic contact angle data in the pharmaceutical industry*. [online]. 1999, *Pharmaceutical Science and Technology Today* 111-118, [cit. 2012-4-18]. Dostupný z WWW:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1461534799001297>>

## 7. Přílohy

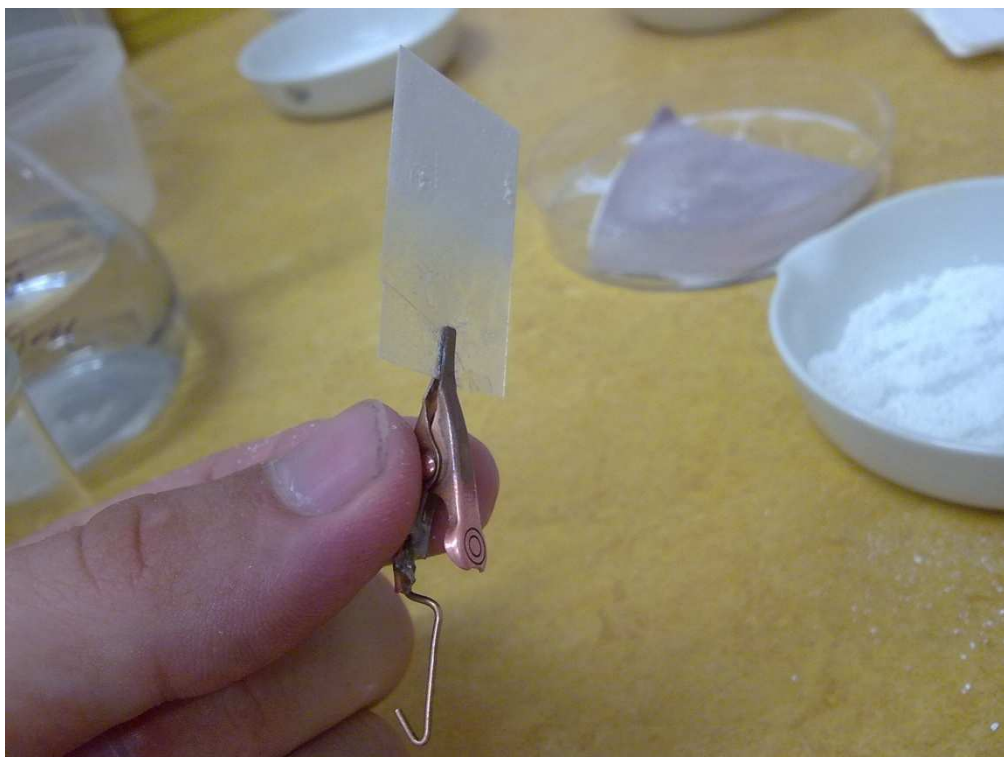
Příloha 1: Přístroj pro měření dynamické Wilhelmyho metody CAHN DCA 315



Příloha 2: Nanášení práškového materiálu na skleněnou destičku opatřenou lepidlem



Příloha 3: Připevněný vzorek pigmentu uchycený na háčku se sponou



Příloha 4: Umístění připraveného vzorku v přístroji nad nádobkou s kapalinou

