

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Vliv povrchových struktur na smáčivost kovových materiálů

DIPLOMOVÁ PRÁCE

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

Olomouc 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem „*Vliv povrchových struktur na smáčivost kovových materiálů*“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování

Mé poděkování patří prof. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady, které vedly ke vzniku této diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Tomášovi Ingrovi za ochotný přístup při přípravě vzorků, na kterých tato práce stojí. Rád bych poděkoval Karle Slavičkové za milou vstřícnost při poskytování měřící kapaliny a laboratorních pomůcek. A děkuji mé rodině za zprostředkování této příležitosti dokončení studia, zejména formou finanční a motivační.

Bibliografická identifikace

Autor: Daniel Saran
Název práce: Vliv povrchových struktur na smáčivost kovových materiálů
Typ práce: Diplomová
Pracoviště: Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce: prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce: 2022

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá vlivem symetrických povrchových struktur pokovených povrchů na proces smáčení. V této práci byl měněn pouze jeden parametr, a to vzdálenost středů vytvořených struktur, jehož vliv na smáčivost byla sledována. Schopnost smáčení vzorků byla měřena na analyzátoru tvaru kapek KRÜSS DSA30E a vyhodnocována počítačovým softwarem ADVANCE. Experimentální metodou byla metoda sedící kapky, tedy přímá metoda pozorování kontaktního úhlu. Jako početní metoda, pro vyhodnocování naměřených kontaktních úhlů testovacích kapalin, diiodmethanu a ultračisté vody, byla zvolena metoda OWRK. Z provedených experimentů vyplývá, že soustava vykazuje limitní hodnotu struktury, při které vykazuje nejmenší smáčivost, přičemž do této hodnoty je závislost rostoucí a za touto hodnotou klesající.

Bibliographical identification

Author:	Daniel Saran
Name of the work:	Influence of surface structures on wettability of metallic materials
Type of the work:	Master's thesis
Workplace:	Department of Physical chemistry
Supervisor:	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of the presentation:	2022

Abstract:

The master thesis deals with the influence of symmetrical surface structures of metalised surfaces on the wetting process. In this work, only one parameter was varied, namely the distance of the centres of the formed structures, whose influence on the wetting process was investigated. The wetting ability of the samples was measured on a KRÜSS DSA30E drop shape analyzer and evaluated by the computer software ADVANCE. The experimental method was the sessile drop method, i.e. a direct observation of the contact angle. The OWRK method was chosen as the numerical method to evaluate the measured contact angles of the test liquids, diiodomethane and ultrapure water. From the experiments carried out, it can be seen that the system exhibits a limiting value of the structure at which it shows the least wettability, with an increasing dependence up to this value and a decreasing dependence beyond this value.

OBSAH

ÚVOD	8
TEORETICKÁ ČÁST	10
1. Povrch a rozhraní	10
1.1 Vlastnosti pevných povrchů	12
2. Povrchové napětí kapalin	13
2.1 Volná povrchová energie	14
2.1.1 Terminologie a klasifikace povrchové energie	15
2.2 Young-Laplaceova rovnice pro zakřivený povrch	16
3. Youngova rovnice	17
3.1 Adhezní a kohezní práce	18
4. Smáčení	19
4.1 Kontaktní úhel	21
4.2 Drsnost povrchu	22
5. Experimentální měření povrchové energie	25
5.1 Analýza tvaru kapky (ADSA)	25
5.1.1 Metoda sedící kapky	26
6. Přístupy pro výpočet povrchové energie	27
6.1 Zismanova metoda	27
6.2 Stavové rovnice	28
6.3 Fowkesova metoda	29
6.4 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda (OWRK method)	30
6.5 van Oss, Chaudhury a Good metoda (vOCG method)	31
7. Studium smáčení dle Bhushana a Ch. Junga	32
PRAKTICKÁ ČÁST	34
8. Materiály	34
9. Použité chemikálie	36
10. Měřicí přístroje a software	36
10.1 KRÜSS DSA30E	36
10.2 ADVANCE (ver. 1.4.1.2.)	37
11. Postup měření	38
12. Výsledky a diskuse	39
12.1 Charakteristika povrchu vzorku	39
12.1.1 Potíže nesoucí se se strukturami	40
12.2 Volná povrchová energie struktur	43
12.3 Závislost kontaktního úhlu vody a struktur	44

12.4	Diskuze.....	46
ZÁVĚR.....		48
SUMMARY.....		49
CITOVANÁ LITERATURA		50
SEZNAM OBRÁZKŮ.....		54

ÚVOD

Smáčení, výsledek silového působení molekul tuhé a kapalné fáze přes fázové rozhraní, je charakterizováno (měřitelným) kontaktním úhlem. Ačkoli teoretické základy tohoto jevu položil v roce 1805 britský polyhistor a fyzik Thomas Young, jeho kořeny a aplikace sahají mnohem dále. Aristoteles (384-322 př. n.l.), filozof vrcholného období řecké filozofie, si všiml jakéhosi jevu, který zapříčinil plování malého kusu ebenového dřeva a plátku zlata po jejich opatrném položení na hladinu vody. Toto chování přiřadil vztlakové síle, kterou se také pokusil definovat. Dnes již dokážeme říci, že svojí teorií vyslovil jakousi představu o povrchovém napětí. Ve třetím století před naším letopočtem popsal římský dramatik Titus Maccius Plautus hmyz „*tippula*“ jako symbol lehkosti, kvůli jeho schopnosti pohybovat se po vodní hladině bez potopení. Ve stejném století definoval Archimédes všem známý Archimédův zákon za pomoci plovajícího plátku zlata, kterým ale stále nedokázal vysvětlit otázku „proč plátek plove“. Do popisu tohoto děje se připlétl i Galileo Galilei, který ve své práci (*Discorso intorno alle cose che stanno in su l'acqua o che in quella si muovono*; 1612) mimo jiné souhlasil s Archimédem a popsal, jak dnes už víme, kapilární depresi. Dalším velkým jménem, podílejícím se na studiu světa smáčení, byl Leonardo da Vinci (1452-1519), který již dokázal jednoduše definovat povrchovou energii jako „*tenacità*“ na mýdlových bublinách. Také popsal představu povrchu jakožto povrch s nekonečně malou tloušťkou. Stejnou představu později (1875) použil i Josiah W. Gibbs. Studia tohoto odvětví stále pokračovala, přes základní popisy kapilárních jevů (Hauksbee, 1709), tvarů kapek (Segner, 1751) až po první koncepty povrchového napětí (Monge, 1787). Pro vědu uspokojující popis celého konceptu povrchového napětí přišel až s dvojicí T. Younga a P. S. de Laplaceho, přičemž zásluhu na něm mají bezpochyby všichni výše zmínění (i nezmínění) lidé.

Rozhraní, na němž proces smáčení probíhá, se vyskytuje všude kolem nás, v rostlinách, živočiších, hmyzu, jídle, člověku, mikrobech, autech atd. Fázové rozhraní jednoznačně nerozhoduje o chování celého systému, avšak jeho existence je natolik vlivná, že se velkou částí podílí na jeho konečném stavu. Na povrchy je v dnešní době kladen ohromný důraz, ať už po jejich chemické nebo strukturální stránce. Příchod nanotechnologií s trendem miniaturizace není výjimkou. V tomto odvětví chemie je rozhraní povrchu na nanočásticích či mezoporézních materiálech místem zájmu pozorování, ať už při procesu smáčení, adsorpce, nebo podobných dějů spojených s povrchy. Smáčivost povrchu, která je hlavním zájmem této práce, je problematikou mnoha průmyslových odvětví, ku

příkladu oděvního průmyslu, potravinářského, barvářského aj. Z přírody jsme se my, lidstvo, inspirovali listy lotosu, vytrvalé vodní byliny, jejichž superhydrofóbní vlastnosti byly středem zájmu mnoha biomimetiků.

Fyzikální struktura povrchu, kterou lze nazývat drsností, je druhým probíraným faktorem této práce, jelikož jde ruku v ruce s jevem smáčení. Vliv drsnosti na sledovaný systém není zanedbatelný, ba naopak. Jeden z klíčových parametrů ovlivňující jev smáčení je jednoznačně drsnost. Samočištění, adheze mikroorganismů, snižování jevu tření, rezistence proti korozi jsou jen dalšími příklady, vedle listu lotosu, jak drsnost povrchu ovlivňuje jeho smáčivost.

Motivací pro další studium povrchových struktur spojených s procesem smáčení jsou nejednoznačnosti, které s sebou tyto pojmy, včetně interpretace povrchových energií, nesou. [1, 2, 3]

Cílem této práce je nalezení souvislosti mezi smáčením a vzdáleností mezi strukturovanými útvary na pevném povrchu. Jako primární útvar struktury byl zvolen válec s definovaným poloměrem a výškou, který byl rozmístěn do pravidelně opakující se čtvercové sítě s lišícími se vzdálenostmi středů válců. Tyto útvary byly tvořeny litograficky z negativního fotorezistu povlakovaného na substrát, což představovala platinová vrstva na skleněné destičce.

TEORETICKÁ ČÁST

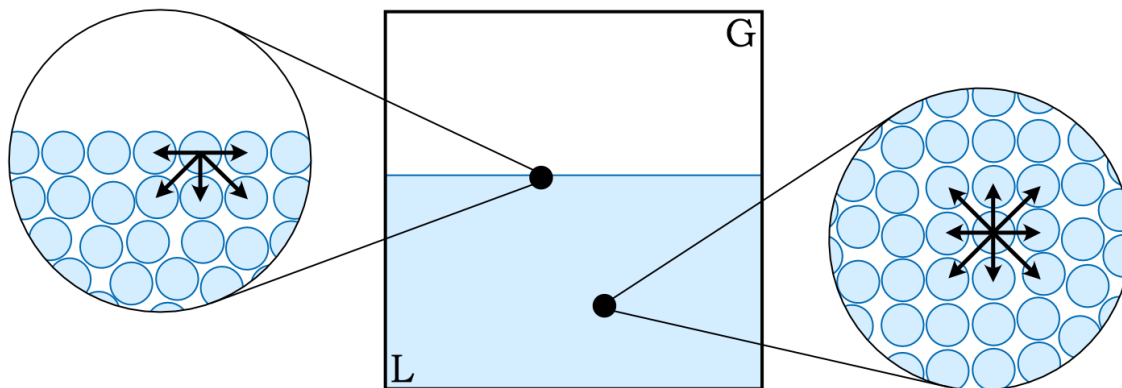
1. Povrch a rozhraní

Termín *fáze* označuje část hmoty, která je jednotná skrze chemické složení a fyzikální vlastnosti. V běžné praxi se setkáváme se třemi skupenstvími, jmenovitě s pevným [S], kapalným [L] a plynným [G], což jsou základní formy existence fází. Vícefázový systém, tedy heterogenní soustava, obsahuje několik fází koexistujících vedle sebe. *Rozhraní* pak odkazuje na fyzickou hranici mezi dvěma (objemovými) fázemi v této heterogenní soustavě. Klasický popis definuje rozhraní jako dělicí rovinu o nulové tloušťce, na níž se mění vlastnosti systému skokem. Ve skutečnosti má ale rozhraní tloušťku několika molekulových průměrů. Pro aplikování termodynamické a statistické mechaniky pro systém L-G existuje teoretický koncept rozhraní, lokace nazývána „*mathematically dividing surface*“, na níž dochází ke gradientní změně jak hustoty, tak orientací mezifázových molekul. Následně slovo *povrch* používáme pro fyzickou hranici pouze jedné ze dvou kondenzovaných fází (povrch pevné látky, povrch kapaliny). Pro snadnější popis se v teorii můžeme setkat s povrchem v kontaktu s vakuem (např. pevná látka – vakuum [V]), kdežto ve skutečném světě s rozhraními mezi dvěma skupenstvími jako třeba S-G nebo S-L, pro které je termín rozhraní přesnější. V literatuře je často rozdíl mezi tímto názvoslovím, kvůli malým rozdílům, zanedbáván. Někdy je za povrch označováno pouze rozhraní mezi kondenzovanou fází a vzduchem.

Molekuly nacházející se na hranici fázového rozhraní (ty mezi S-G, S-L, L-G a L_1 - L_2) mají jiný druh chování než v objemové části. Pro molekuly kapaliny či tuhé látky na hranici povrchu platí, že jsou ochuzeny o část sousedních molekul stejné fáze. To vede k vytvoření asymetrického silového pole, které je zvyšováno se snižující se vzdáleností molekuly a povrchu fáze. [4] Asymetrie vede k povrchovému napětí, které je definováno později.

Na Obr. 1 vidíme průřez soustavou L-G z profilu. Obrázek pomocí šipek ilustruje rozdíly v počtu interakcí působící na molekulu v povrchu (a) a objemu (b). Interakce se skládají z přitažlivých (dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól a Londonovy interakce) a odpudivých sil. Na obrázku lze vidět, že částice ležící na rozhraní L-G je ochuzena o část interakcí ze

strany páry kapaliny. Vynesení výslednice těchto dvou sil molekuly v povrchu vypovídá o jejím vtahování do objemu kapaliny. Výsledkem toho je, že kapalina vždy zaujímá tvar s co nejmenší plochou. [5] Vtahování do objemu nechápeme jako tok molekul daným směrem. Molekula v objemu i povrchu je v mechanické rovnováze. [6]



Obrázek 1 Ilustrované rozdíly v počtu interakcí mezi molekulami na povrchu a objemu kapaliny

Lennard-Jonesův potenciál popisuje přitažlivé a odpudivé interakce rovnicí:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

kde V je intermolekulární potenciál mezi dvěma molekulami, ϵ je rozdíl potenciálů (také disperzní energie), σ je mezimolekulární vzdálenost, při které je $V = 0$ a r je vzdálenost středů dvou molekul. [7] Díky prvnímu vyššímu exponentu patřícímu odpudivým interakcím lze předpokládat, že velikost síly těchto interakcí je vyšší než velikost přitažlivých interakcí. Zároveň se odpudivé interakce podílejí na zvýšení energie systému, naopak přitažlivé interakce tuto energii snižují. Jak již bylo psáno výše, molekula v povrchu je o část přitažlivých interakcí ochuzena a z toho plyne, že její energie je větší než energie molekuly v objemu. Tento energetický rozdíl mimo jiné opět vypovídá o chování povrchu kapaliny jako o pružné blance a jejím zaujímání co nejmenšího povrchu. [5]

Pro pevné látky bychom měli definovat hloubku vrstev molekul, která je považována za povrch. Lze říct, že povrch je tvořen pouze svrchní částí atomů a molekul, které jsou v kontaktu s jinou dotýkající se fází. V praxi však záleží na experimentální metodě, kterou aplikujeme. Některé metody dokážou popsat horních 2-10 atomových vrstev (<10 nm) a brát tuto hloubku jako povrch pevné látky. Ve starší literatuře se jako povrch bere hloubka 100 nm pevné látky, to kvůli ne tak vyspělé technologii, jakou máme dnes. V současnosti vrstva 0-100 nm může být nazývána jako mezivrstva mezi objemovou a povrchovou částí. Až po hloubce 100 nm je vhodné vrstvy považovat za ryze

objemovou část. Kvůli těmto nejasnostem v terminologii, se v současné literatuře stalo nezbytně nutné definovat tloušťku povrchu, o které se píše. [4]

1.1 VLASTNOSTI PEVNÝCH POVRCHŮ

Molekuly pevných látek jsou zafixovány na daných pozicích v krystalové struktuře, bez možnosti jakéhokoli přesunu. Jediná forma pohybu, který mohou vykazovat, jsou vibrace kolem jejich osy. Výsledkem nepohyblivosti je, že se molekuly pevných látek, resp. povrchy pevných látek nemohou samovolně minimalizovat svůj povrch, a s tím i energii. Příroda dokázala vnitřní strukturu pevných látek uspořádat tak, aby její objemové molekuly nesly co nejmenší energii. Přičemž stejně jako kapaliny, dle rovnice č. 1 mají povrchové molekuly pevných látek energii větší. Tento jev vede ke spontánnímu zvětšování zrn polykrystalických materiálů, a tím k potlačení vlivu mezipovrchu, resp. k zajištění termodynamické stability. Opačný projev můžeme pozorovat při naší snaze o zmenšování částic. Ty budou se svou snižující se velikostí klást zmenšování odpor, který prudce narůstá při dosažení koloidní velikosti 10-100 nm. Zmenšováním částic dochází ke zvětšování specifického povrchu, více molekul se nachází v povrchové části pevné látky a energie systému se zvyšuje. Což v přírodě, ve které vše směřuje k rovnováze, není žádoucí. [5, 6, 7]

Kapaliny, na rozdíl od pevných látek, dokážou minimalizovat svůj povrch přesunem molekul hned, jakmile je rovnováha narušena. Neznačí to však absenci povrchového napětí u pevných látek. Díky kohezi zde síla směrem do objemu soustavy působí, avšak změny, které by měly nastat díky této síle, budou velmi pomalé. Neznamena to, že kohezní síla je v porovnání s povrchovým napětím kapalin menší, ale děj zpomaluje právě zmíněná mobilita částic.

S povrchy pevných látek, následně i jejich studiem, se nese řada nepříjemností. Pakliže povrchy nejsou speciálně ošetřeny, bývají často kontaminovány cizorodými částicemi tvořícími tenkou vrstvičku. Pokud je nechráněný povrch pevné látky ponechán v kontaktu se vzduchem, za krátkou dobu je na něm vytvořen film mastné povahy. I když by se jednalo pouze o monovrstvu, došlo by i tak k pozměnění povrchových vlastností. K čistým povrchům se člověk dostane řezem monokrystalu v atmosféře vakua. Například pokud dojde k řezu slídového materiálu pod vakuem, povrchy budou přitahovány a místo řezu bude špatně rozeznatelné. Jestliže dojde ke stejnému řezu v zemské atmosféře,

povrchy se již přitahovat nebudou. Budou neprodleně pokryty vrstvičkou mastných částic přítomných ve vzduchu.

Obecně platí, že většina pevných povrchů v přírodě je více či méně amorfního charakteru a jen málo jich je kompletně krystalických. Dokonce velké procento krystalických pevných látek se strukturou povrchu liší od svého objemu. Některé pevné látky nemají na svém povrchu původní chemické složení, jako jsou ony samy v objemu. Kvůli plynům obsaženým ve vzduchu se za specifických podmínek tvoří na površích kovů oxidy. Například hliník tvoří vrstvy jeho oxidu kombinací kyslíku kovalentními vazbami s atomy v povrchu. Hliník tvoří oxidy, na rozdíl od jiných kovů, značně rychle, proto je obtížné jeho smáčení jiným roztaveným hliníkem, pájení či svařování. Na druhou stranu poskytují oxidy jakousi ochranu proti korozím. Vzduch se sám o sobě rád absorbuje na většině pevných povrchů a monovrstvy jeho plynů jsou obsaženy na površích s vysokou povrchovou energií.

Ideální povrch pevné látky by měl být dokonale hladký a chemicky homogenní. Nicméně v praxi budeme takovýto povrch těžko hledat. Všechny reálné povrchy obsahují nerovnosti a jsou do jisté míry v důsledku nečistot, adsorpce jiných chemických látek nebo krystalů na povrchu chemicky heterogenní. Chemické složení svrchních vrstev pevné látky určuje celkové vlastnosti povrchu. Strukturální a chemické složení pevné látky hraje důležitou roli v průmyslu při katalýze, adhezi, adsorpci, smáčení nebo biokompatibilitě. [9]

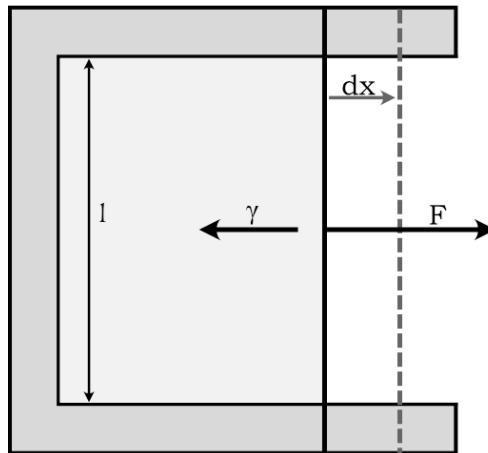
2. Povrchové napětí kapalin

Abychom si dokázali definovat a představit termín povrchové napětí, musíme se zaměřit na rozhraní kapaliny a její páry. Thomas Young využil představu o tloušťce mezifázového rozhraní. Po stránce mechanických vlastností je možné mezifázové rozhraní přirovnat k napjaté bláně s infinitezimální tloušťkou. Tu lze brát jako dělicí plochu mezi dvěma oblastmi (fázemi α a β) a nazýváme ji plochou působení napětí. Blána je tvaru obdélníku s neměnnou tloušťkou, tedy s tloušťkou nekonečně malou, kterou lze zanedbat. Z toho vyplývá, že plocha průřezu obdélníku je dána pouze délkou. Napětí blanky můžeme vyjádřit jako sílu působící na jednotku délky, jinými slovy jako *povrchové napětí* γ :

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (2)$$

kde F je síla kolmo působící na délku l ve směru zvětšení povrchu, přítomnost čísla 2 ve jmenovateli je kvůli dvěma stranám povrchu.

Jednotkou povrchového napětí v soustavě SI je newton na metr $[\gamma] = N \cdot m^{-1}$. Povrchové napětí působí v rovině povrchu a vždy proti směru síly snažící se o zvětšení plochy. Obr. 2 znázorňuje pohled na výše popisovanou soustavu zhora. Síla F je síla, která by ráda zvětšila povrch fázového rozhraní, zatím co síla γ , resp. povrchové napětí, působí proti zvětšování plochy. [5] Pokud by mělo dojít k posunutí pohyblivé části o délku dx (síla F bude větší než povrchové napětí γ), musela by být vykonána práce o velikosti $2\gamma l dx$ (konstanta 2 vyjadřuje přítomnost horního a dolního rozhraní).



Obrázek 2 Demonstrace existence povrchového napětí

Povrchové napětí definované tímto způsobem vystupuje jako tenzor působící kolmo na jednotku délku povrchu. [6]

2.1 VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE

Povrchové napětí, může být také interpretováno jako energie potřebná ke zvětšení plochy o jednotku. Poté se jedná o *volnou povrchovou energii* σ , která je skalární termodynamickou veličinou plochy povrchu bez specifického určení směru: [6]

$$\sigma = \left(\frac{dA}{dS} \right), \quad (3)$$

kde A je Helmholtzova energie a S je plocha povrchu.

Jednotkou povrchové energie je Joule na metr čtvereční $[\sigma] = J \cdot m^{-2}$. Volná povrchová energie si je pro kapaliny při konstantní teplotě a tlaku rovna s povrchovým napětím.

Avšak rovnost volné povrchové energie s povrchovým napětím nelze jednoznačně očekávat u pevných látek. Dalo by se říct, že ke tvorbě nového povrchu dochází ve dvou krocích. Prvním z nich je štěpení materiálu, druhým je ustálení vnitřní rovnováhy molekul

v povrchu. V případě kapalin nastávají oba děje zároveň, skrz vysokou mobilitu molekul. Molekuly pevných látek jí nedisponují, proto je jejich nový povrch tvořen nerovnovážnými stavy. Rovnováha je sice ustanovována, ale může to trvat i nekonečně dlouho. [2, 3] Navíc, v případě zvětšení povrchu kapalin dojde k proporcionálnímu zvýšení počtu molekul v povrchu podle Gibbsovy rovnice. Zatímco u pevných látek, např. plastů, je nárůst molekul v povrchu velmi limitován. Pokud je povrch pevných látek zvětšován mechanicky, resp. natahováním, dojde pouze ke zvětšení meziatomárních vzdáleností sousedících molekul v povrchové vrstvě a jejich počet zůstane ve většině případů konstantní. S vytvářením nového povrchu natahováním se pojí veličina „surface stress“ ψ , která je definována jako vnější síla, nebo množství práce, na jednotku plochy, potřebné pro elastické roztažení již existujícího povrchu. Zároveň dochází k udržení atomů nebo molekul v jejich počátečním rovnovážném stavu. Opět dochází k numerické rovnosti hodnot veličin surface stress a volné povrchové energii u kapalin, avšak u pevných látek nikoli. [4]

2.1.1 TERMINOLOGIE A KLASIFIKACE POVRCHOVÉ ENERGIE

Jak v literatuře, tak člancích se autoři dopouštějí zaměňování terminologie týkající se povrchového napětí a energie. My, čtenáři, můžeme tyto záměny rozluštit podle příslušné jednotky, kdy pro povrchové napětí platí $[\gamma] = N \cdot m^{-1}$ a pro povrchovou energii $[\sigma] = J \cdot m^{-2}$. Matematicky jsou si však obě jednotky rovny, proto je vhodnější použití příslušné charakteristiky podle popisovaného systému. Pojmy „povrchové napětí“ a „povrchová energie“ jsou používány pro systémy, kdy jedna z fází je tvořena plynem. Přičemž první zmíněný je vhodnější pro soustavu L-G, zatímco druhý termín pro soustavu S-G. Dalším pojmem je „mezifázové napětí“ nebo „mezifázová volná energie“, používána pro popis volné energie rozhraní S-L, S-S a L-L. [11]

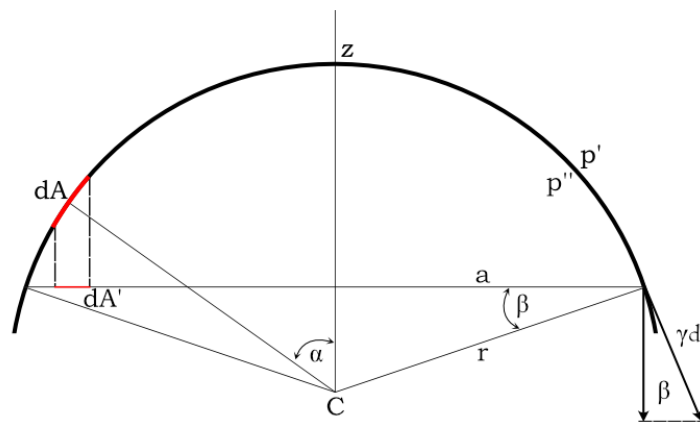
De Gennes et al. navrhl ve své knize „*Capillarity And Wetting Phenomena*“ [12] rozdělení všech pevných povrchů podle hodnot povrchové energie do dvou skupin. Vysokoenergetické povrchy (*High-Energy Surfaces*) jsou první skupinou s povrchovou energií v rozmezí $\sigma \approx 200 - 5000 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Povrchy těchto materiálů mají strukturu tvořenou silnými chemickými vazbami iontového, kovového nebo kovalentního charakteru. [6] Kalkulace povrchových energií je složitý problém a může být různě obtížný podle druhu vazeb ve struktuře. Například pro kovalentně vázaný diamant dostáváme hodnotu $5670 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Výpočet povrchové energie pro kovové a iontové vazby bývá ještě složitější. Pro představu o hodnotách povrchových energií (při

$T = 300\text{K}$) z řady kovů můžeme uvést hliník ($1100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), stříbro ($1500 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), měď ($2000 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), wolfram ($4400 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) a nekovů křemík ($1400 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) nebo led ($71 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). [1, 3, 7]

Nízkoenergetické povrchy (*Low-Energy Surfaces*) tvoří skupina materiálů s hodnotou povrchové energie mezi $10 - 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Tyto povrchy jsou spjaty s materiály, jenž jsou tvořeny slabými van der Waalsovými vazbami, jako jsou polymery. Například si můžeme uvést hodnoty povrchových energií (při $T = 293,5 \text{ K}$) pro polytetrafluorethylen [PTFE] ($18,3 - 18,5 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), polystyren [PS] ($32,1 - 33 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), polydimethylsiloxan [PDMS] ($21,4 - 21,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), polyvinilchlorid [PVC] ($38,0 - 39,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). [3, 7]

2.2 YOUNG-LAPLACEOVA ROVNICE PRO ZAKŘIVENÝ POVRCH

Definování povrchového napětí bylo v historii velkým krokem, jenž otevřelo dveře pro další vývoj v této vědecké disciplíně. Pomocí povrchového napětí se Youngovi a později nezávisle na něm i Laplaceovi podařilo odvodit podmínku mechanické rovnováhy pro zakřivený povrch mezi dvěma fázemi. Na obr. 3 je znázorněn kulový povrch s poloměrem křivosti r , který slouží k odvození Laplaceovy rovnice.



Obrázek 3 Odvození Youngovy-Laplaceovy rovnice pro zakřivený povrch

Matematickým dosazováním do rovností a odvozováním bychom se dostali k podmínce rovnováhy, která požaduje, aby se složky sil působící ve směru osy z navzájem rušily:

$$(p'' - p')\pi a^2 - \frac{\gamma 2\pi a}{r} = 0 \quad (4)$$

Odtud už plyna samotná Youngova-Laplaceova rovnice pro zakřivený povrch:

$$(p'' - p') = \frac{2\gamma}{r}. \quad (5)$$

Mimo jiné tato rovnice ukazuje, že v důsledku výskytu povrchového napětí na zakřiveném povrchu o poloměru křivosti r , se mezi dvěma tekutinami udržuje mechanická rovnováha pouze tehdy, když tlaky p'' a p' nejsou stejné, přičemž jejich rozdíl definuje tzv. kapilární tlak. Tvar rovnice č. 5 lze charakterizovat v libovolném bodě pomocí dvou poloměrů křivosti r_1 a r_2 . Poté lze Youngovu-Laplaceovu rovnici přepsat na následující tvar:

$$(p'' - p') = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (6)$$

Pokud pozorujeme rovinný povrch, poloměr se stává nekonečně malým a podmínka rovnováhy se mění na $p'' = p'$. [5]

3. Youngova rovnice

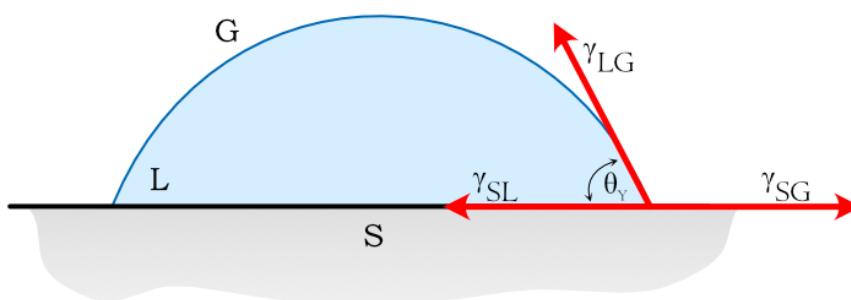
Sir Thomas Young ve své práci „*An Essay on the cohesion of liquids*“ napsal „*For each combination of a solid and a fluid, there is an appropriate angle of contact between the surfaces of the fluid, exposed to the air, and to the solid*“. [9, 10] Úhel kontaktu, o kterém se zmínil, se nazývá Youngův kontaktní úhel θ_Y .

Tento úhel je ustanoven rovnováhou mezi kapalinou a ideálním povrchem pevné fáze. Ideální povrch je takový, který je dokonale hladký, chemicky homogenní, izotropní, nerozpustný, nereaktivní a nedeformovaný. Položením kapky kapaliny na takový povrch dojde k okamžitému ustanovení mechanické rovnováhy a Youngova kontaktního úhlu, daného vztahem, nazývaného jako Youngova rovnice:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \quad (7)$$

kde γ jsou hodnoty jednotlivých mezifázových napětí.

Výše uvedený vztah je jedním ze známých vyjádření Youngovy rovnice, která je hlavním matematickým prostředkem k řešení problematiky smáčení. Vychází ze složitého odvozování Gibbsovy volné energie. Dalším způsobem, jak získat Youngovu rovnici je z rovnováhy mezifázových sil. Pokud normalizujeme tyto síly na jednotku délky, získáme mezifázové napětí γ_{LG} , γ_{SG} a γ_{SL} , které lze vidět na obrázku 4.



Obrázek 4 Znárodněná mezifázová napětí a kontaktní úhel kapky na pevném povrchu

Pakliže vyobrazené mezifázové napětí vložíme do rovnosti, opět získáme Youngovu rovnici, tentokrát v jiném tvaru: [3, 6]

$$\gamma_{LG} \cos \theta_Y = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}. \quad (8)$$

I když byla Youngova rovnice obrovským přínosem pro vědu, její řešení je problematické. Je tomu tak proto, že pouze dvě (γ_{LG} a θ) ze čtyř veličin mohou být zjištěny experimentálně. Řešení nabídl francouzský vědec A. Dupre, když přišel s konceptem adhezní a kohezní práce (1869). [10, 11]

3.1 ADHEZNÍ A KOHEZNÍ PRÁCE

Adhezní práci lze definovat jako vratnou termodynamickou práci, potřebnou k přerušení rovnovážného stavu stýkajících se dvou rozlišných fází (S a L; Obr. 5) a vytvoření dvou nových, jedinečných povrchů. Dupre definoval rovnici adhezní práce W_a pro kombinaci pevná látka-kapalina jako:

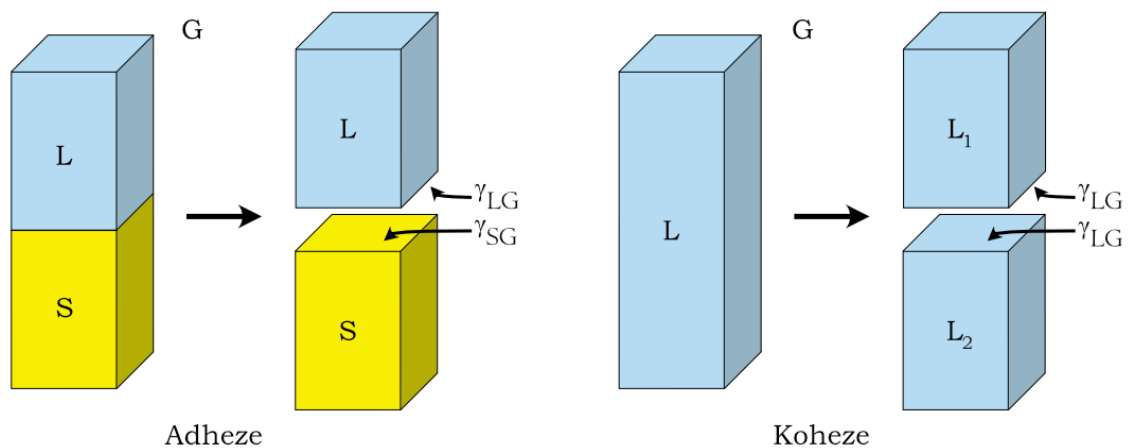
$$W_a = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL}, \quad (9)$$

kde γ_{LG} je povrchové napětí kapalně fáze, γ_{SG} je povrchová energie pevné fáze a γ_{SL} představuje mezifázové napětí pevná látka-kapalina.

Kohezní práce je situace, kdy separujeme fázi jednoho druhu (např. L; Obr. 5), čímž se vytvoří dva identické povrchy. Rovnici kohezní práce W_c můžeme napsat jako:

$$W_c = 2\sigma_{SG}, \quad (10)$$

kde σ_{SG} je povrchová energie pevné fáze. [16]



Obrázek 5 Znáornění separace fází a vzniku nových povrchů

Pokud zkombinujeme rovnice č. 8. a 9., dostaneme nový tvar rovnice adhezní práce (pro fáze S a L), nazývanou Young-Dupreho rovnice, danou vztahem:

$$W_a = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta). \quad (11)$$

Tento výraz nám otevírá dveře v řešení mezifázového napětí pevné látky-kapaliny γ_{SL} právě skrz adhezní práci W_a . Otevírá dveře proto, protože kontaktní úhel θ je experimentálně jednoduše měřitelný, stejně tak jako hodnota povrchového napětí kapaliny γ_{LG} . [15]

Bylo vytvořeno mnoho modelů a teorií, které pracují s adhezní práci a ty nejvýznamnější jsou uvedeny v kapitole „Přístupy pro výpočet povrchové energie“ s číslem 6.

4. Smáčení

Studium jevu smáčení se zabývá chováním kapaliny umístěné na pevném substrátu. Jedná se o komplexní problém mnoha praktických využití. Jmenovat můžeme chemický průmysl (barvy, inkousty, insekticidy), automobilový průmysl (katalyzátory, úprava povrchu, hydrofobní nátěry), potravinářský průmysl (rozpuštnost práškových materiálů, nápoje), stavební průmysl (vodotěsný beton, ošetřování povrchu skleníků a památek) a kosmetický průmysl. Mimo industriální zónu je smáčení důležitým jevem například pro oči, kdy protein nazývaný mucin přetváří povrch oka na hydrofilní, čímž zajišťuje lakrimální vrstvu. V přírodě jej můžeme pozorovat v rostlinách (transport, resp. vzestup kapalin). Zvláštní zmínku si zaslouží listy lotosu ořechonosného, na nichž byl demonstrován a popsán tzv. lotosový efekt [17]. Studium a správné porozumění těmto

jevům nám umožní upravovat povrchy materiálů dle našich potřeb, například přetvořit hydrofobní povrch na hydrofilní a vice versa (např. teflonové pánve). [9, 10]

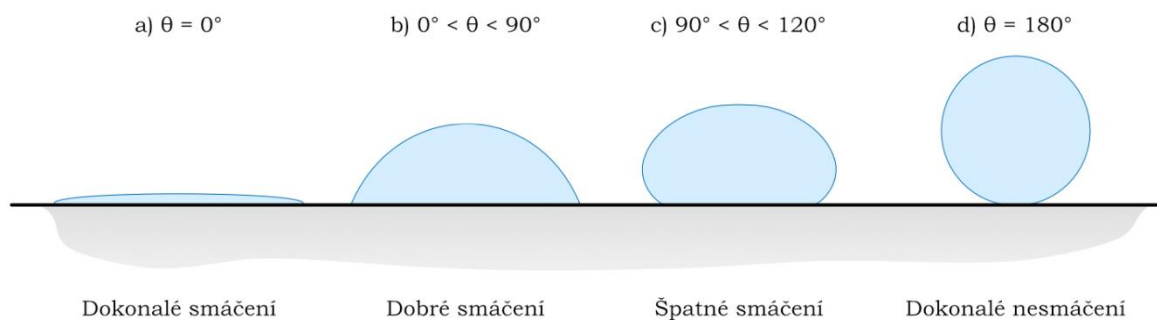
Smáčením se rozumí schopnost kapaliny si zachovat kontakt s povrchem pevné látky. Schopnost smáčení pramení z intermolekulárních interakcí při styku právě těchto dvou fází. Idea byla vyjádřena ve známé práci Thomase Younga [14]. Představme si povrch pevné látky, kde nám nezáleží, jestli je hladký, drsný, chemicky homogenní či heterogenní. Pakliže na takový povrch položíme kapku kapaliny a sledujeme statický systém, můžou nastat dvě situace. Prvním z nich je tzv. rozestírání a nastává tehdy, je-li povrchová energie pevné látky γ_{SG} větší než součet povrchového napětí kapaliny γ_{LG} a mezipovrchového napětí γ_{SL} . V tomto případě se kapalina s nižší energií rozestře po povrchu pevné látky právě proto, aby snížila jeho energii, tedy i energii systému.

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

V opačném případě nastává druhá ze situací, kdy povrchová energie pevné látky γ_{SG} je nižší než povrchové napětí kapaliny γ_{LG} v součtu s mezipovrchovým napětím γ_{SL} . K rozestření kapaliny po pevném povrchu nedojde, protože by došlo ke zvýšení energie celého systému.

$$\gamma_{SG} < \gamma_{LG} + \gamma_{SL} \quad (13)$$

Proto kapalina zaujme rovnovážný tvar, který je charakterizován tzv. kontaktním úhlem θ . Na obrázku 6. jsou vyobrazeny čtyři možné situace, které jsou rozlišovány na základě velikosti úhlu smáčení.



Obrázek 6 Čtyři možné situace smáčení povrchů

Pokud je $\theta > 120^\circ$, nastává *dokonalé nesmáčení* (Obr. 6; d). Ideálně by hodnota úhlu měla být rovna 180° , avšak v praxi dosažení tohoto úhlu není možné. Proto se v literatuře udává velikost 120° , někdy 150° . Tento jev přísluší superhydrofóbním povrchům a lze jej v přírodě pozorovat na povrchu lotosových listů, který tím získává samočistící schopnosti.

Je-li $120^\circ > \theta > 90^\circ$, hovoříme o *nesmáčení* povrchu kapalinou nebo také o *špatném smáčení* (Obr. 6; c). Povrchová energie povrchu pevné látky γ_{SG} je jednoznačně menší než povrchové napětí kapaliny γ_{LG} a povrch je nazýván hydrofobní.

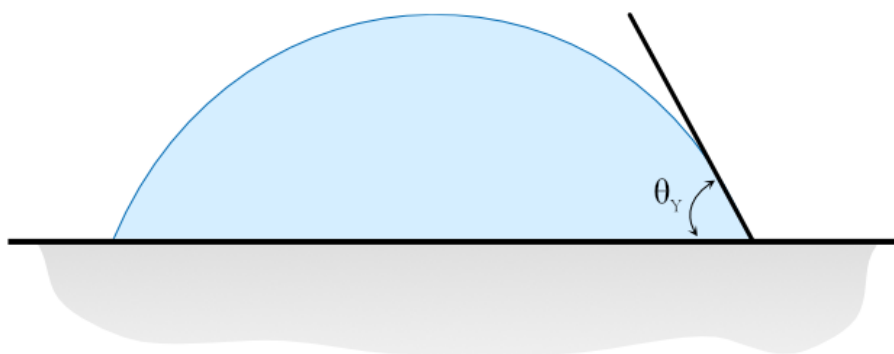
Když $90^\circ > \theta > 0^\circ$, jde o *smáčení* povrchu kapalinou neboli *dobré smáčení* (Obr. 6; b). Zde je povrchová energie pevné látky γ_{SG} větší než povrchové napětí kapaliny γ_{LG} a povrch je nazýván hydrofilní.

Při $\theta = 0^\circ$ se kapalina po povrchu pevné látky *rozestírá*. Tento děj je výsledkem dříve zmíněného případu, kdy povrchová energie pevné látky γ_{SG} je větší, než součet povrchového napětí kapaliny γ_{LG} a mezipovrchového napětí γ_{SL} . [3, 13]

Smáčení představuje ve vědě komplexní problém, jehož kořeny sice sahají do dob před Kristem, ale k posunu v jeho výzkumu došlo, dá se říct, nedávno. Jedna z klíčových slabín je interpretace naměřených kontaktních úhlů. Stále neexistuje standardizovaný postup, díky kterému bychom spolehlivě získali kvalitní naměřená data. Tohle může být mimo jiné způsobeno našim nedostatečným porozuměním interakcí, probíhajících mezi kapalinami a pevnými povrchy. [15]

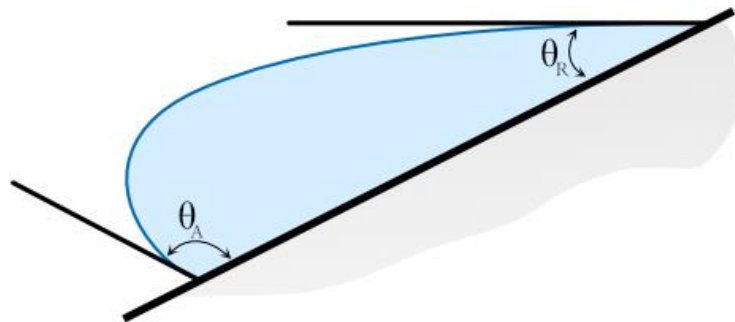
4.1 KONTAKTNÍ ÚHEL

Kontaktní úhel je charakteristika figurující na pravé straně Youngovy rovnice, která mimo jiné slouží k výpočtu povrchové energie pevných látek. Tato veličina náleží vnitřnímu úhlu, sevřenému mezi povrchem pevné látky a L-G rozhraním, resp. mezi rozhraním pevné látky-kapaliny v bodě linie smáčení a tečnou k povrchu kapky kapaliny. [19] Popisovaný kontaktní úhel je tzv. statický úhel nebo taky Youngův úhel [14]. Je výsledkem mechanické rovnováhy mezi třemi povrchovými napětími, tedy povrchovým napětím kapaliny, plynu a pevné látky. Zde se opět dostáváme k rovnovážné rovnici Thomase Younga.



Obrázek 7 Statický kontaktní úhel

Vedle statického kontaktního úhlu byly zpozorovány a lze měřit i další dva kontaktní úhly. Jde o úhel natékání θ_A , ang. advancing contact angle a úhel odtékání θ_R , ang. receding contact angle. Tyto úhly byly zpozorovány a popsány v pracích autorů Pease [20], Morra et al. [21], Rayleigh [22] a Bartell [23]. Rozdíl mezi hodnotami těchto kontaktních úhlů se nazývá hystereze kontaktního úhlu a v době objevu šlo o silný nástroj k popsání reálného povrchu. Dnes se kolem důležitosti příspěvku této hystereze točí spousta otázek. Samuel et al. [24] s vodou jako testovací kapalinou a dvaceti různými povrchy polymerů, pomocí mikrobalanční techniky, našel spojitosti mezi S-L interakcemi a úhlem natékání, resp. odtékání. Podle této práce vypovídá hodnota advancing contact angle o smáčivosti povrchu, tedy čím menší tento úhel je, tím větší je míra smáčivosti. Receding contact angle pak lze použít na predikci adheze povrchu, tedy čím menší je úhel, tím silnější adheze je. [15] Hysterezi kontaktního úhlu lze sledovat i v běžném životě při postupování kapky po nakloněném povrchu, kde příkladem může být kapka deště tekoucí po čelním skle automobilu.

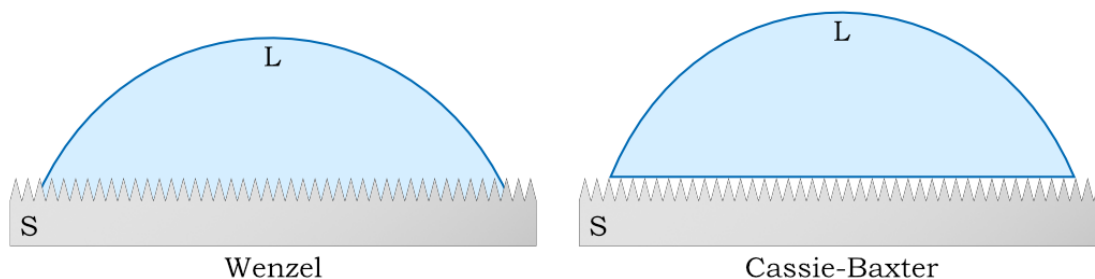


Obrázek 8 Hystereze kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu je ovlivňováno řadou faktorů, mezi které můžeme zařadit nečistoty, naadsorbované plyny, nerovnosti povrchu pevné látky aj. Velký vliv také hraje chemická reakce mezi pevným povrchem a testovací kapalinou. Zmiňovaná situace je však velmi nežádoucí a mělo by se ji vždy předejít. [18]

4.2 DRSNOST POVRCHU

Na drsnost povrchu a jeho smáčení lze nahlížet z pohledů dvou modelů - Wenzel a Cassie-Baxter. Ve Wenzelově modelu kapalina zcela smáčí pevný povrch. To znamená, že se kapalina dostane do všech koutů drsného povrchu. Pohled Cassie-Baxter uvažuje situaci, kdy dojde k uvěznění vzduchu pod kapalinou v drsnostech povrchu. Dojde k vytvoření nového rozhraní, a to kapalina-pevná látka-plyn. Takto vytvořené rozhraní je charakterizováno vysokou hodnotou kontaktního úhlu.



Obrázek 9 Grafické znázornění modelů Wenzel a Cassie-Baxter

Wenzel, roku 1936, ve své práci [25] jako první definoval smáčení na drsném, chemicky homogenním povrchu. Jestliže kapalina dobře smáčí povrch pevné látky, jeho smáčivost bude větší s drsným povrchem. Podobně, pokud kapalina špatně smáčí povrch pevné látky, jeho rezistence vůči smáčení bude větší na drsném povrchu. Zmiňovaná odolnost proti smáčení je způsobena nárustem plochy drsného povrchu, oproti povrchu hladkému. Kontaktní úhel na smáčeném povrchu je dán Wenzelovou rovnicí:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta, \quad (14)$$

kde θ_w je Wenzelův kontaktní úhel, θ je kontaktní úhel na hladkém povrchu a r je faktor drsnosti dán poměrem skutečné plochy povrchu ku teoretické ploše povrchu.

Později, roku 1944, se Cassie a Baxter vrátili k problematice kontaktního úhlu na porézních površích. Svoji prací [26] rozšířili analýzu úhlů smáčení na površích, jako byly textilie a ptačí peří. Jestliže kapalina smáčí porézní materiál, dochází ke tvoření vzduchových kapslí mezi povrchem a kapalinou. Je vytvořeno nové rozhraní, jehož příspěvek se promítá do povrchového napětí, resp. do hodnoty kontaktního úhlu. Ten je dán rovnicí:

$$\cos \theta_{app} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2, \quad (15)$$

kde f_1 a f_2 jsou podíly frakcí (jejich součet je vždy roven 1) a θ_1 a θ_2 jsou kontaktní úhly dané vytvořením nového rozhraní. θ_{app} je „*apparent contact angle*“, což je rovnovážný kontaktní úhel, měřený makroskopicky na pevném povrchu, jenž je drsný nebo chemicky nehomogenní.

U této rovnice (rov. 15) lze uvažovat druhou frakci (f_2) za vzduch, pak $\cos 180^\circ = -1$, čímž dojde ke zjednodušení a vzniku známé Cassie-Baxterovy rovnice:

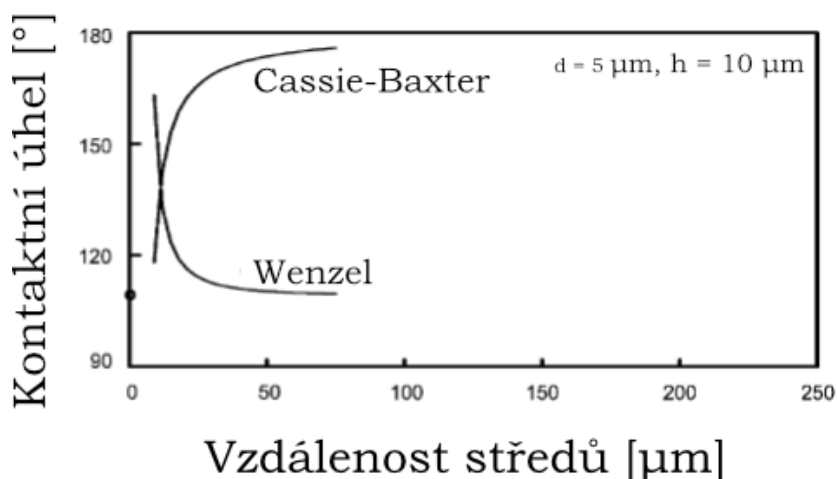
$$\cos \theta_{CB} = f \cdot \cos \theta + (f - 1), \quad (16)$$

kde θ_{CB} je Cassie-Baxterův kontaktní úhel, f náleží ploše pevného povrchu a θ je kontaktní úhel kapaliny s hladkým povrchem stejného materiálu.

Oba modely slouží k predikci hodnoty kontaktního úhlu na drsných površích. Jejich přínos pro oblast vědy zabývající se problematikou smáčení je bezpochyby velmi

hodnotná. Nesou si však s sebou řadu limitací a pro jejich použití potřebujeme dodržet přesné podmínky. Není proto divu, že se vedla řada debat o správnosti, či nesprávnosti těchto teorií. Například Gao a McCarthy (2007), přišli s jednoduchým testem validity [27] Cassie-Baxterovy rovnice. Experiment měl potvrdit, nebo vyvrátit schopnost rovnice 16. předpovídat hodnoty kontaktních úhlů. Test spočíval ve smáčení struktur vytvořených na křemíkových destičkách. Autoři přišli s řešením, že shoda predikcí těchto rovnic se skutečnou hodnotou kontaktních úhlů je jen o štěstí. Podobných vědeckých skupin zaobírajících se správností výše popsaných teorií bylo do dnešního dne více. [3, 13]

Z pohledu superhydrofobicity se porovnání Wenzelovy a Cassie-Baxterovy teorie věnovali Bhushan a Chae Yung (2007), kteří si pro svou studii [28] vybrali útvary válců lišící se svou vzdáleností středů na křemíkovém povrchu s PF_3 povlakováním. Válcce byly navrženy ve dvou variantách lišících se svým průměrem a výškou s plochou horní podstavou. Pomocí matematických výpočtů z Wenzelovy a Cassie-Baxterovy rovnice získali graf teoretických hodnot kontaktních úhlů pro válce o průměru $5 \mu\text{m}$ a výšce $10 \mu\text{m}$ (Obr. 10).



Obrázek 10 Vynesení teoretických hodnot kontaktních úhlů pro oba přístupy; převzato a přeloženo z [28]

Přístupy mají opačný průběh, přičemž je vidět, že existuje kritická hodnota vzdálenosti středů dvou válců. Pod touto kritickou hodnotou převládá kompozitní rozhraní (Cassie-Baxter) a nad ní homogenní rozhraní (Wenzel). Tato znalost o existenci kritické hodnoty plynoucí z jejich studie může vést k navrhování superhydrofóbních povrchů. Taktéž z práce vyplývá, že ze stránky drsnosti povrchu, se na superhydrofóbním chování významně podílí vznik vzduchových bublin pod kapkou a její absence uchytávání se (*pinning = také způsobuje asymetrický tvar kapky, tedy hysterezi kontaktních úhlů, v důsledku interakce kapky s ostrými hranami vytvořené struktury*) ke strukturám povrchu.

5. Experimentální měření povrchové energie

I když se v praxi můžeme setkat s větším důrazem na informaci o hodnotě kontaktního úhlu na studovaném povrchu, tak stále je povrchová energie jednou ze základních charakteristik sledovaných systémů. A to jak kapalných, tak pevných. Pro přímé zjišťování povrchových energií (či napětí) bylo vymyšlena spousta metod. Jejich použití závisí například na povaze rozhraní daného systému, reologii kapalin, rozsahu tlaků a teplot, stáří povrchů, snadnosti analýz, přesnosti, rychlosti a v neposlední řadě také závisí na nákladech.

Metody lze kategorizovat do tří skupin na statické, semistatické a dynamické. Statické metody měří v okamžiku, kdy sledovaná soustava je v rovnováze, patří zde například metody kapilární elevace, Wilhelmyho destičky [29], přímé pozorování tvaru kapky (ADSA) [30]. U semistatických metod je dosahováno jakési hrany mezi přechodem z rovnovážného do nerovnovážného stavu, zde řadíme metody maximálního tlaku v bublině (MBPM) [31], du Noüyho odtrhávání prstence [32] a stalagmometrii [33]. Do poslední skupiny dynamických metod se řadí experimenty sloužící pro studium výrazně nerovnovážných systémů. Ty nám mohou posloužit na příklad pro rychlé měření měnících se hodnot povrchových napětí. Příkladem dynamické metody může být metoda oscilujícího paprsku. [1, 18, 33]

5.1 ANALÝZA TVARU KAPKY (ADSA)

Metoda analýzy tvaru kapky se řadí do skupiny nepřímého stanovení povrchové energie. Je tomu proto, že k dosažení výsledku je použita hodnota kontaktního úhlu, se kterou se následně počítá v Youngově rovnici v závislosti na zvolené početní metodě. Základní modely pro výpočet povrchové energie jsou uvedeny v následující kapitole č. 6.

Analýza tvaru kapky spočívá v přímém pozorování kapky sedící na pevném povrchu (tzv. *sessile drop*) nebo kapky visící z kapiláry přístroje (tzv. *pendant drop*). Tvar kapky je snímán videokamerou s dostatečným rozlišením a obraz zpracováván počítačem. Povrchové i mezipovrchové energie jsou z hodnot vyčtených z obrazu získávány numerickou integrací Laplaceovy rovnice. V případě sedící kapky je klíčovým parametrem hodnota kontaktního úhlu, která je dána úhlem mezi vypočtenou funkcí tvaru kapky a skutečným povrchem vzorku, který tvoří základní linii (tzv. *baseline*).

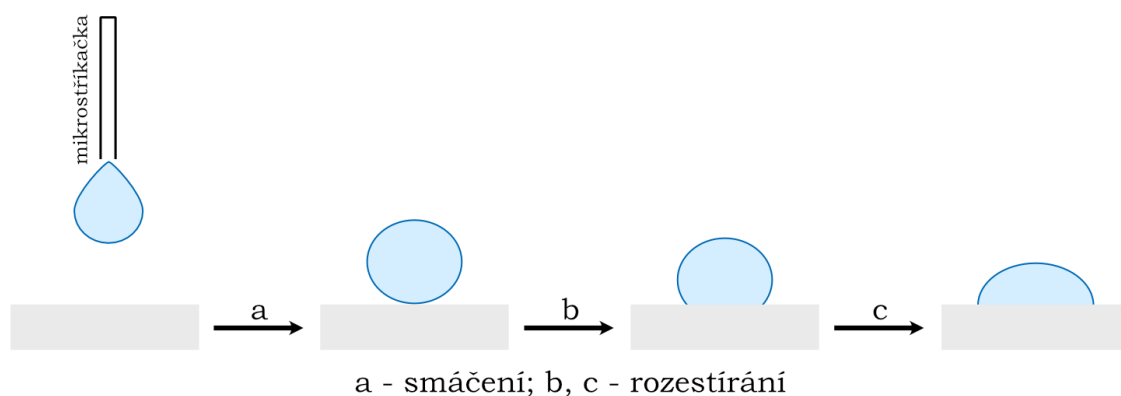
Metoda je velmi rozšířená, její výhodou je použití malého množství měřících kapalin a díky přenosným analyzátorům ji lze použít přímo v praxi bez zásahu do systému. [1, 18, 28]

5.1.1 METODA SEDÍCÍ KAPKY

Metoda sedící kapky slouží k získání statické hodnoty kontaktního úhlu. Kapka kapaliny je se vši opatrností položena na měřící povrch pomocí mikrostríkačky, přičemž lze jak manuálně, tak automaticky přístrojem.

Pro dosažení nejpřesnějších výsledků je potřeba zajistit čistotu používaných mikrostríkaček i zkoumaného povrchu. Testovací kapaliny by měly být používány v nejvyšší možné kvalitě. Analyzátor tvaru kapek, jímž je měření kontaktních úhlů zprostředkováno, by měl stát na stabilní podložce zamezující přenos vibrací z okolí na přístroj. Jakákoli nečistota vyskytující se na povrchu studovaného povrchu, která přijde do kontaktu s testovací kapalinou, ovlivní hodnotu naměřeného kontaktního úhlu nebo stabilní tvar kapky „rozbije“.

Ve chvíli, kdy se položí testovací kapka kapaliny na povrch, se kapka rozlije do svého rovnovážného stavu čili dojde k její stabilizaci (Obr. 11-a, c). Běžné měřící kapaliny, jako je voda či diiodmethan, mají čas doby stabilizace menší než jednu vteřinu. V případě, že by proces stabilizace trval příliš dlouho nebo by byly použity viskóznější kapaliny, je vhodné pořídit videozáznam dynamiky tohoto procesu. [15]



Obrázek 11 Znárodnění stabilizace kapky měřící kapaliny na pevném povrchu

Objem položené kapky kapaliny by měl být menší než 10 μl , přičemž optimální objem je $\sim 5 \mu\text{l}$. Při objemu zvoleném v tomto rozmezí se kapka zvětšuje sféricky. To znamená, že rovnoměrně roste jak její průměr, tak i výška. Podle Youngovy rovnice (Rov. 8) není hodnota statického kontaktního úhlu závislá na gravitační síle. Nicméně ve skutečném světě, při vyšších objemech (větších kapkách), se předpokládá, že gravitační síla má vliv

na tvar kapky. Pokud se u malých objemů kapka zvětšuje sféricky, u velkých objemů se mění pouze její průměr a výška zůstává stejná. Čímž jednoznačně dojde k ovlivnění velikosti kontaktního úhlu. Tato závislost vlivu gravitační síly na objemu kapky a tím i změny tvaru kapky byla studována Extrandem a Moonem [36].

Měření úhlů smáčení na jednom vzorku by mělo být prováděno 5-10krát v různých částech. Rozdíl hodnot úhlů smáčení by při těchto měřeních neměl překročit 2° . Splnění obou podmínek značí reprodukovatelné měření a homogenní vlastnosti po celém studovaném povrchu. Speciální pozornost by měla být věnována i mapování studovaného povrchu. U lineárně strukturovaných povrchů může interakce kapky měřící kapaliny s povrchem způsobit rozdílné hodnoty kontaktních úhlů v závislosti na úhlu pozorování. Pokud by se kapka položená na takové struktuře pozorovala ve směru kolmém na lineární útvary, její tvar by byl protáhlejší a hodnota kontaktního úhlu menší než v případě, kdy by se stejný systém pozoroval ve směru rovnoběžném ke směru pozorování. Problematika takto strukturovaných povrchů byla publikována v [3].

Software příslušný měřicímu přístroji provede snímek statického kontaktního úhlu, odečte jeho hodnotu pomocí zvoleného modelu a vypočte povrchovou energii pevného povrchu. Opakovatelnost a přesnost této metody závisí na preciznosti pokládání kapek, určování linie kontaktu (*baseline*) a samotné analýze kontaktního úhlu. [15, 30]

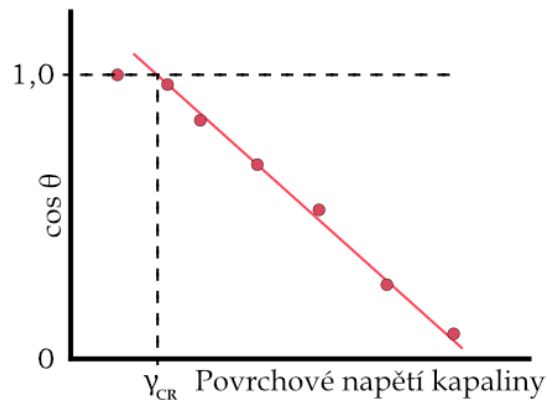
6. Přístupy pro výpočet povrchové energie

6.1 ZISMANOVA METODA

Dvojice Fox a Zisman[38] experimentálně předvedli lineární závislost mezi kosinem kontaktního úhlu kapaliny na povrchu pevné látky a jejím povrchovým napětím. Následně extrapolací lineární funkce na $\cos \theta = 1$ lze najít kritické povrchové napětí.

Zisman zavedl koncept kritického povrchového napětí γ_{CR} k charakterizaci smáčení povrchů s nízkou povrchovou energií (PP, PS, a podobné polymery) použitím kapaliny se známou hodnotou povrchového napětí γ_{LV} . Kritické povrchové napětí je definováno jako povrchové napětí kapaliny, které zaujímá stav dokonalého smáčení pevného povrchu. Stav, kdy $\cos \theta = 1$, respektive hodnota kontaktního úhlu je rovna nule. V takovém případě lze říct, že povrchové napětí testovací kapaliny si je rovno s povrchovou energií zkoumaného povrchu.

V mnoha případech se hodnoty kosinu jedna nedosáhne, proto je potřeba jejich hodnoty vynést do grafu do závislosti s povrchovým napětím kapaliny. Takový graf je nazýván jako „Zisman plot“ (Obr. 12).



Obrázek 12 Ilustrativní Zisman plot s nalezeným kritickým povrchovým napětím

Měřením získanou hodnotu kritického povrchového napětí, resp. povrchové energie pevného povrchu, je doporučováno zopakovat pro různé druhy homogenních kapalin, přičemž hodnoty kritických povrchových napětí by pro všechny druhy kapalin měly korelovat. [30, 31, 32]

Jedná se o metodu nepříliš přesnou, avšak přesto v praxi dobře použitelnou pro nízkoenergetické nepolární povrchy. Na Zismanově principu fungují testovací sady fixů a inkoustů, kterými lze jednoduše a rychle vyzkoušet znečištění (zamaštění) povrchu.

6.2 STAVOVÉ ROVNICE

Předpokladem Youngovy rovnice (Rov. 8) je, že hodnota parametru γ_{SL} je závislá na vlastnostech pevné látky a kapaliny. Tento fakt je následně odrážen ve známé stavové rovnici:

$$F(\gamma_S, \gamma_L, \gamma_{SL}) = 0 \quad (17)$$

nebo

$$\gamma_{SL} = f(\gamma_S, \gamma_L). \quad (18)$$

Obě rovnice byly předmětem studia mnoha vědců, především Neumanna.

Na konci 19. století Berthelot předpokládal mezifázovou adhezní práci W_{SL} jako geometrický průměr kohezní práce pevné látky W_{SS} a kohezní práce měřící kapaliny W_{LL} :

$$W_{SL} = (W_{SS}W_{LL})^{0,5}. \quad (19)$$

Následně na základě souvislosti mezi rovnicemi pro kohezní práci pevné látky a kapaliny a Dupreho rovnicí:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}, \quad (20)$$

formuloval hypotézu, pojmenovanou po sobě samém jako Berthelotova hypotéza, ve formě rovnice:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S\gamma_L)^{0,5}. \quad (21)$$

Tato rovnice se stala startovacím bodem pro nadcházející odvozování spojitostí na cestě k získání povrchové energie pevné látky γ_S .

Girifalco a Good[42] se taktéž pokusili vytvořit stavovou rovnici. Vycházeli z rovnice 21. a zavedli parametr Φ , charakterizující mezifázové interakce a jeho hodnotu předpokládali rovnu jedné:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Phi(\gamma_S\gamma_L)^{0,5}. \quad (22)$$

Neumann et al. odvodil tři další formy stavové rovnice. První z nich byla odvozena ze základních termodynamických vztahů mezimolekulárních interakcí:

$$\gamma_{SL} = \frac{\{\gamma_S^{0,5} - \gamma_L^{0,5}\}}{\{1 - 0,015(\gamma_S\gamma_L)^{0,5}\}}. \quad (23)$$

Druhá rozšiřovala Berthelotovu hypotézu:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S\gamma_L)^{0,5} \exp\{-\beta_1(\gamma_L - \gamma_S)^2\}. \quad (24)$$

Třetí, poslední, rovnice byla dalším rozšířením Berthelotovy hypotézy:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S\gamma_L)^{0,5}\{1 - \beta_2(\gamma_L - \gamma_S)^2\}. \quad (25)$$

Koeficienty a jejich hodnoty $\beta_1 = 0,0001247$ a $\beta_2 = 0,0001057$ byly zjištěny experimentálně pomocí analýzy tvaru kapek, kdy se použila řada standardních pevných látek (slída potažená fluorouhlíkem, fluorovaný kopolymer polyethylenu a polypropylenu, a polyethylentereftalát) s různými měřícími kapalinami. [43]

6.3 FOWKESOVA METODA

Fowkes se řadí mezi první, kteří použili rozdělení povrchové energie na individuální komponenty. Předpokládal, že výsledná povrchová energie pevné látky γ_S (ovšem i kapaliny γ_L) je dána součtem nezávislých příspěvků:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^h + \gamma_S^i + \gamma_S^{ab} + \gamma_S^0, \quad (26)$$

kde horní indexy označují příspěvky dipolární, polární, vodíkových vazeb, indukční a příspěvky kyselin a zásad; γ_S^0 označuje zbývající interakce.

Základní Fowkesův přístup[44] se zabýval dvojfázovými systémy pouze s disperzními interakcemi. Jeho vyjádření mezifázového napětí mezi pevnou látkou a kapalinou γ_{SL} lze zapsat jako:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0,5}. \quad (27)$$

Kombinací Youngovy rovnice (Rov. 8) a předešlé rovnice příspěvků (Rov. 27) lze, za podmínky použití nepolární měřicí kapaliny, vypočítat povrchovou energii nepolární pevné látky γ_S rovnicí:

$$\gamma_S = \gamma_S^d = 0,25\gamma_L(1 + \cos \theta)^2. \quad (28)$$

Oproti předešlé Zismanově teorii nepřímého stanovení povrchové energie pevných látek je Fowkesova metoda přesnější. Její základní odvození lze však v praxi použít pouze pro nepolární povrchy za použití nepolární testovací kapaliny. Dnes se již můžeme setkat i s rozšířenou verzí Fowkesovy teorie, která dokáže počítat i s polárním příspěvkem povrchové energie. [43]

6.4 OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE METODA (OWRK METHOD)

Owens a Wendt pokračovali ve Fowkesově přístupu, přičemž jej výrazně pozměnili. Součet všech příspěvků na pravé straně rovnice 26., tedy kromě disperzních interakcí γ^d , zahrnují do interakcí polárních γ^p a získali rovnicí:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0,5} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{0,5}. \quad (29)$$

Získání hodnoty povrchové energie pevné látky pomocí OWRK metody je matematicky podobné Fowkesově metodě, avšak liší se ve způsobu výpočtu. Opět kombinace Youngovy rovnice (Rov. 8) a předešlé rovnice (Rov. 29) vede ke vztahu:

$$(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{0,5} = 0,5\gamma_L(1 + \cos \theta). \quad (30)$$

Jelikož v této rovnici vystupují dvě neznámé (γ_S^d a γ_L^d), je zapotřebí dvou testovacích kapalin lišících se svojí polaritou. Jelikož měřením získáme dvě hodnoty kontaktních úhlů, rovnicí 30. lze přepsat na soustavu dvou lineárních rovnic:

$$\begin{aligned} x + ay &= b(1 + \cos \theta_1) \\ x + cy &= d(1 + \cos \theta_2), \end{aligned} \quad (31)$$

kde $x = (\gamma_S^d)^{0,5}$, $y = (\gamma_S^p)^{0,5}$, θ_1 a θ_2 jsou naměřené hodnoty kontaktních úhlů a koeficienty a, b, c, d jsou závislé proměnné na druhu použité kapaliny. Pakliže se použije dvojice kapalin s opačnou polaritou (polární a disperzní rozpouštědlo), řešení soustavy rovnic (Rov. 31) nebude tolik ovlivňováno chybami spojenými se získáním koeficientů γ_L^d a γ_L^p .

Doporučovanou dvojicí kapalin je použití vody jako polárního rozpouštědla a diiodmethanu jako nepolárního rozpouštědla. Ohromnou výhodou tohoto postupu je univerzální použití na veškeré povrchy, tedy jak na polární, tak nepolární. Tento fakt z ní činí metodu velmi populární. [34, 36]

6.5 VAN OSS, CHAUDHURY A GOOD METODA (VOCG METHOD)

Tak jako předchozí teorie, i tato má své vyjádření mezifázového napětí γ_{SL} . Zde autoři rozdělili povrchovou energii opět na dva příspěvky, tentokrát ale na zcela odlišné. Prvním příspěvkem jsou daleko-dosahové Lifshitz-van der Waalsovy interakce γ^{LW} , zahrnující Londonovy, Keesomovy a Debyovy interakce. Druhou komponentu rozdělení tvoří Lewisovy acidobazické interakce γ^{AB} , které jsou rovny:

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^+ \gamma^-)^{0,5}, \quad (32)$$

kde člen γ^+ odpovídá kyselému a γ^- zásadité složce.

Výsledná rovnice pro acidobazické interakce má tvar:

$$\gamma_{SL} = \{(\gamma_S^{LW})^{0,5} - (\gamma_L^{LW})^{0,5}\}^2 + 2\{(\gamma_S^+)^{0,5} - (\gamma_L^+)^{0,5}\} \cdot \{(\gamma_S^-)^{0,5} - (\gamma_L^-)^{0,5}\}. \quad (33)$$

Iniciací k odvození této rovnice bylo studium interakcí mezi proteiny a hydrofobními pevnými látkami, za účelem vysvětlení, tehdy neznámého termínu, hydrofobní vazby. Zkombinujeme-li Youngovou rovnici (Rov. 8) s rovnicí předešlou (Rov. 33), dostaneme rovnici ve tvaru:

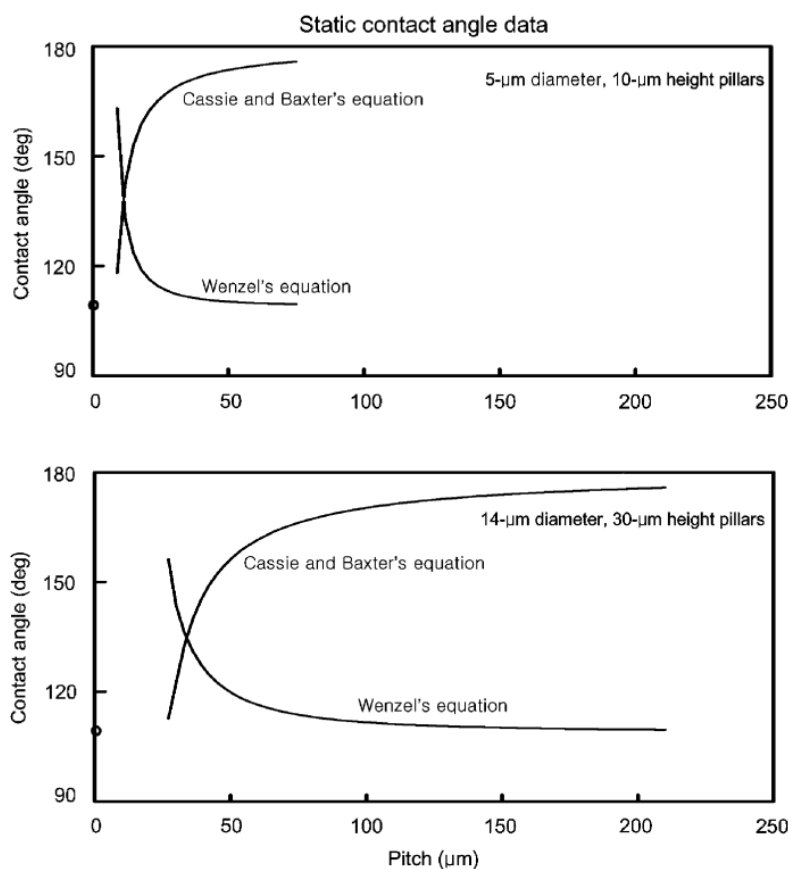
$$(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{0,5} = 0,5(1 + \cos \theta). \quad (34)$$

V tomto vztahu se vyskytují tři neznámé, a to γ_L^{LW} , γ_L^+ a γ_S^- . Matematickým vyjádřením bychom získali podobnou soustavu lineárních rovnic, jako tomu bylo u metody OWRK, u rovnice č. 30. K úspěšnému řešení soustavy a tím i řešení vOCG metody jsou zapotřebí tři měřící kapaliny, jimiž jsou získány hodnoty kontaktních úhlů. Mělo by jít o použití jedné kapaliny s nepolárním a dvou kapalin s polárním charakterem. Přičemž voda by měla být použita v každém případě. [31, 34, 36]

7. Studium smáčení dle Bhushana a Ch. Junga

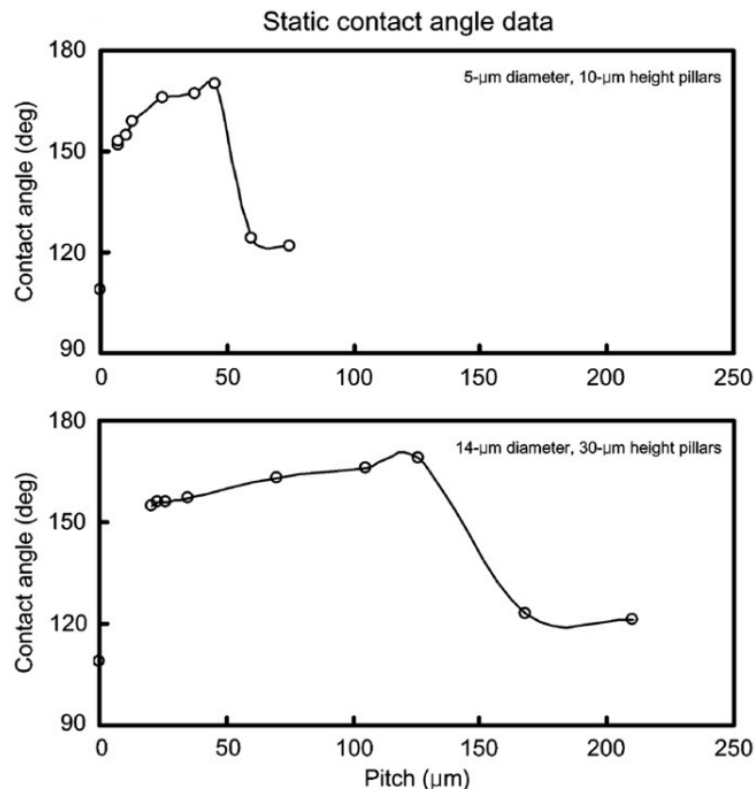
Kapitola je věnována článku, která je jakýmsi základním kamenem této diplomové práce. Jeho autoři, B. Bhushan a Y. Ch. Jung, se zabírali studiem smáčení strukturovaných povrchů z hlediska superhydrofobicity [28]. Jejich práce se opírá jak o experimentální, tak matematická data, pomocí kterých dokázali vysvětlit průběhy závislostí. Vlastnost smáčení sledovali na křemíkových površích s litograficky vytvořenými sloupky ve dvou velikostech. První z nich byly sloupky o výšce 10 μm s průměrem 5 μm , kde vzdálenosti jejich středů začínaly na 7 μm a končily na 75 μm . Druhou sadu tvořily sloupky s výškou 30 μm a průměrem 14 μm , přičemž zde byly zvoleny vzdálenosti středů začínající na 21 μm a končící na 210 μm . Povrchy byly na závěr pokryty vrstvičkou PF_3 .

Práce představuje porovnání experimentálně naměřených a vypočtených hodnot kontaktních úhlů deionizované vody, ze kterých lze pozorovat jejich mírnou odchylku. Matematické modely, se kterými pracují, jsou přístupy Wenzelův a Cassie-Baxter. Na Obr. 13 jsou graficky znázorněny jejich průběhy.



Obrázek 13 Matematicky vypočtené závislosti kontaktního úhlu na vzdálenosti středů pro oba vytvořené povrchy; převzato z [28].

Se vzrůstající vzdáleností středů sloupků Wenzelovy kontaktní úhly klesají, přičemž Cassie-Baxter stoupají. Křivky se stýkají v bodě, jimi označovaným jako kritickým, pod kterým dominuje kompozitní třífázové rozhraní (S-G-L) a nad ním již dvoufázové rozhraní (S-L). Nalezením takového kritického bodu pro daný sledovaný systém je klíčovým parametrem k designování a tvorbě superhydrofobních povrchů. Experimentálně nalezenou kritickou hodnotou (Obr. 14) pro první vzorek je vzdálenost středů 45 μm a druhý 126 μm , přičemž v obou případech došlo k dosažení 170 $^\circ$.



Obrázek 14 Experimentálně nalezené hodnoty kontaktních úhlů pro oba systémy; převzato z [28].

Článek prezentuje také závislost velikosti kapky na kontaktním úhlu, jeho hysterezi, sledování „*tilt angle*“ (= úhel, pod kterým se musí podložka naklonit, aby došlo k pohybu kapky. Nízká hodnota znamená, že stačí již malé naklonění k uvedení kapky do pohybu a její odstranění z povrchu), měřením síly adheze nebo frikčního koeficientu, které však nebyly záměrem této diplomové práce.

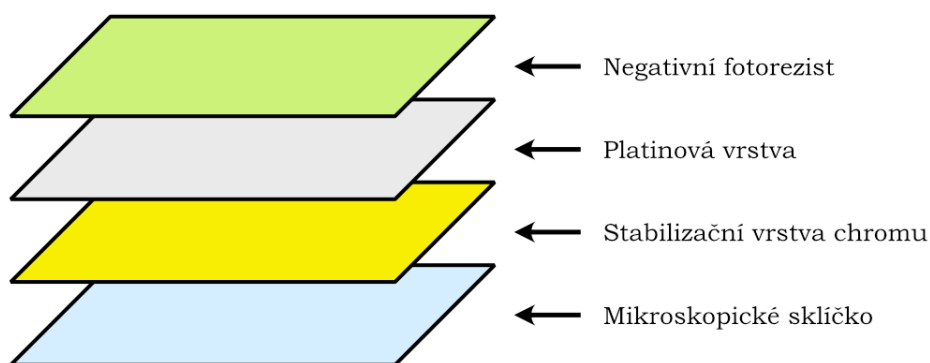
Superhydrofobní povrchy mohou být zkonstruovány z materiálů s nízkou hodnotou povrchové energie, jako je například PTFE či vosk, a to jejich povlakováním na již existující povrchy. Na hydrofobicitě lze přidat zdrsněním povrchu a/nebo vytvořením vzduchových kapslí. V nich je vězněn vzduch za vytvoření třífázového rozhraní S-G-L. Takové povrchy vykazují velmi nízkou hodnotu hystereze (rozdílu mezi úhly natékání a odtékání) a nízké hodnoty *tilt angle*. [28]

PRAKTICKÁ ČÁST

8. Materiály

Vzorky k diplomové práci byly připravovány ve spolupráci s Mgr. Tomášem Ingrem na pracovišti Katedry experimentální fyziky na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci.

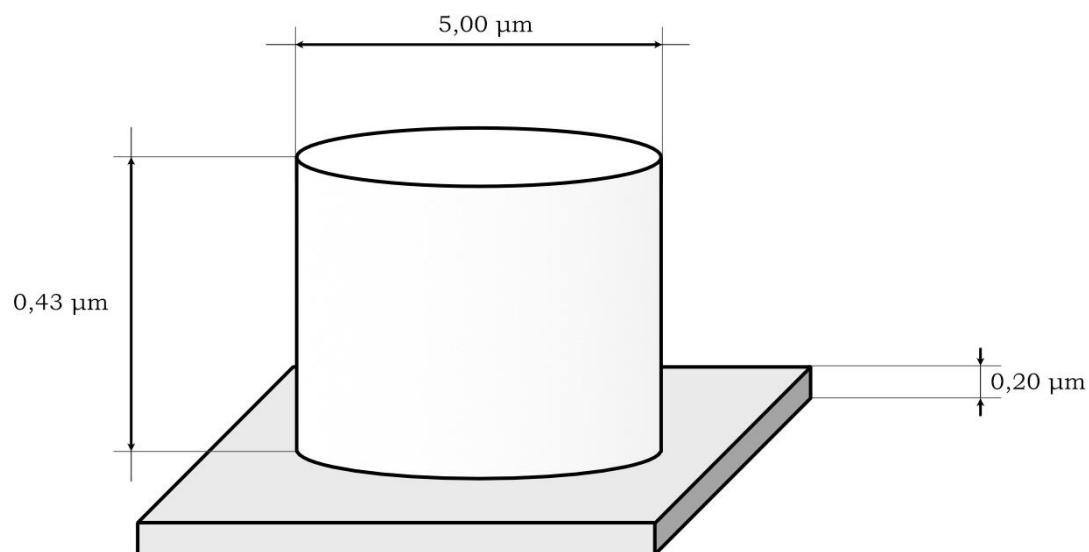
Základ připravovaných vzorků tvořilo mikroskopické sklíčko vytvarované do požadované velikosti (cca 2x4 cm). Velikost sklíčka není klíčovým parametrem pro správnou přípravu vzorků. Menší velikost by vedla k horší manipulaci se vzorkem, přičemž větší velikost není zdaleka potřeba. Hlavní kovovou vrstvu vzorku tvoří platina, která se osvědčila jako nejstabilnější prvek k tomuto použití. Platina byla na substrát naprašována Turbo naprašovačkou Q150T ES (Turbomolecular Pumped Coater) do vrstvy 200 nm. Pro zajištění stability uchycení platiny na skle byla použita mezivrstva chromu o tloušťce 50-60 nm. Na takto připravenou soustavu byla položena kapka negativního fotorezistu ma-N 2405, která byla rozprostřena do souvislé vrstvy pomocí techniky rotačního povlakování (*spin coating*). Tento přístroj nese technické označení Spin150 a byl nastaven na 1000 ot./min. Následující ilustrace (Obr. 15) znázorňuje rozložení popisovaných vrstev.



Obrázek 15 Rozložení vrstev v soustavě vzorku

Takto připravená soustava byla vložena do Skenovacího Elektronového Mikroskopu (SEM), kde byla „vysvícená“ požadovaná struktura (Obr. 16). Litograficky se následně odleptala ta část fotorezistu, která nezatvrdla a vznikla tak předdefinovaná síť sloupků.

Sloupce o průměru 5 μm a výšce 430 nm byly rozmístěny do čtvercové sítě na ploše 1x1 cm. Jednotlivé vzorky se od sebe lišily vzdáleností svých středů.



Obrázek 16 Ilustrace sloupce jako základní jednotky tvořící síť sloupců na vzorku

Následující tabulka dává do souhrnu všechny vytvořené struktury a jejich vzdálenosti středů. Detailnějšímu popisu struktury se věnuje kapitola 11.1.

Tabulka č.1: Souhrnná tabula vytvořených vzdáleností středů.

Pořadí	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Vzdálenost středů [μm]	7	8	10	12,5	15	20	25	30	35	40	50

9. Použité chemikálie

Pro výpočet volné povrchové energie připravovaných povrchů byla zvolena metoda OWRK. Tato metoda vyžaduje použití dvou testovacích kapalin lišící se svou polaritou. Jako polární kapalina byla zvolena ultračistá voda (vodivost $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) pro zajištění nejvhodnějších podmínek pro pokládání kapek. Nepochární kapalinu zastupoval diiodmethan (Sigma-Aldrich s.r.o.; 99 %), jehož použití je díky jeho nulové hodnotě polárního příspěvku k povrchové energii nejvhodnější. V následující tabulce jsou srovnávány použité chemikálie pro výpočet povrchové energie metodou OWRK včetně jejich hodnot povrchového napětí s příspěvkem.

Tabulka č. 2: Povrchové napětí použitých testovacích kapalin [45].

Kapalina ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	Povrchové napětí $[\gamma] = \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	Polární příspěvek $[\gamma^p] = \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	Nepolární příspěvek $[\gamma^d] = \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
Voda	72,8	51,0	21,8
Dijodmethan	50,8	0,0	50,8

10. Měřicí přístroje a software

Měření hodnot kontaktních úhlu a jejich následné vyhodnocování probíhalo na analyzátoru tvaru kapek DSA30E v kombinaci s počítačovým programem ADVANCE firmy KRÜSS GmbH.

10.1 KRÜSS DSA30E

Analyzátor tvaru kapek DSA30E je všestranný automatizovaný přístroj k analýze smáčení a adheze jak pevných látek, tak kapalin. Jeho použití spadá např. do oblasti zjištění efektivity a vyhodnocování hydrofobních a jiných typů povlakování, analýze homogenity čistoty povrchů, smáčení širokého spektra materiálů a díky demontovatelné uzavíratelné komoře lze provádět analýzu při kontrolované teplotě či vlhkosti. Nabízí široké množství výstupů v závislosti na potřebách operátora a použité metodě měření. Mezi základní datové výstupy patří hodnota statického kontaktního úhlu, hodnoty úhlů natékání a odtékání, povrchové energie použitím výpočetních modelů, povrchové napětí kapalin a mezifázové napětí mezi dvěma kapalinami, a další. [46]

Na levé straně přístroje (Obr. 17) se nachází vysokovýkonné LED osvětlení s dominantní vlnovou délkou 470 nm. Veprostřed je umístěna plošina na vzorky, kterou lze ovládat skrz přiložený software ve všech třech osách. Nad ní visí precizní automatický dávkovač kapalin na vzorky, který dokáže operovat až se čtyřmi testovacími kapalinami při jednom experimentu. Mimo něj lze použít i manuální dávkování kapalin mikrostříkačkou (např. Hamilton), přičemž tento způsob byl využit při této práci. Z pravé strany míří digitální kamera s rozlišením 1920x1200 px, vybavená manuální optikou schopnou až 6,5 násobného (opět manuálního) zvětšení. Analyzátor je připojen k počítači a komunikaci mezi oběma jednotkami zprostředkovává software ADVANCE.



Obrázek 17 KRÜSS DSA30E, převzato z [46]

10.2 ADVANCE (VER. 1.4.1.2.)

ADVANCE, dodáván spolu s analyzátor, je intuitivní počítačový program sloužící k ovládní samotného analyzátoru a zpracování a vyhodnocování analýz. Disponuje měřícími templáty, které urychlí a usnadní samotné měření. Taktéž nabízí možnost plné automatizace měření. Program nás provede čtyřmi kroky, kterými se dostaneme až k exportovanému výsledku. Prvním krokem je příprava (Step 1: Prepare), kdy po nás ADVANCE požaduje informace o daném měření a nastavení parametrů (např. zvolení měřící kapaliny, teplota). V dalším kroku (Step 2: Perform) již ovládáme samotný průběh experimentu. Na levé části obrazovky máme živý přenos z videokamery umístěné na analyzátoru. Taktéž v této části můžeme měnit nastavení LED světla (např. intenzita,

výkon) a obrazu (např. vyp/zap vodících linek). Na pravé straně se nachází ovládací panel pro pohyblivou plošinu, automatické mikrostríkačky a nastavení analýzy (baseline, proces vytváření kapek). V následujícím kroku (Step 3: Review) můžeme vidět surová data (tzv. *raw data*), která byla zrovna naměřena, přehledně uspořádána v tabulkách dle použité měřicí kapaliny. Poslední krok (Step 4: Evaluate) je věnován vyhodnocení a exportu. Zde si operátor zvolí výpočetní model pro získání hodnoty povrchového napětí či energie, přičemž výsledek vidí okamžitě. [47]

Níže je vypsáno použité nastavení pro experimenty nacházející se v této práci. Pro zachování přesného významu slov je text ponechán v angličtině, tedy v jazyce samotného programu:

Template:	Sessile drop
Temperature:	20 °C
Dosing:	Manual syringe
Fitting method:	Ellipse (Tangent-1), Height/Width
Baseline	Manual baseline

11. Postup měření

Před samotným měřením na analyzátoru tvaru kapek je potřeba měřený povrch očistit od naadsorbovaných nečistot. Následující způsob ošetření povrchu byl vyhodnocen jako nejefektivnější a nejvíc šetrný k připraveným strukturám. Povrch byl opláchnut destilovanou vodou ze stříčky a osušen stlačeným vzduchem tak, že konec trubice byl stlačen prsty pro silnější proud vzduchu. Na opatrnosti přidává, pokud proud ze stříčky míří nad vytvořenou strukturu, a ne přímo na ní. Voda tak po struktuře jen steče a s sebou omyje i zbylé měřicí kapaliny (nejčastěji diiodmethan, který na struktuře vydrží dlouho). Takové očištění povrchu bylo provedeno před každým jedním měřením na analyzátoru, včetně prvního. Vzorky byly skladovány v plastové Petriho misce s víčkem, kde i přes uzavření docházelo k usazení prachových zrn v době mezi vytvořením vzorku a prvním měřením.

Vzorky byly pokládány na středový stojan přístroje KRÜSS DSA30. Po nastavení softwaru ADVANCE a nastavení plošiny do požadované polohy byly na vzorky manuálně pokládány kapky testovací kapaliny pomocí mikrostríkačky HAMILTON.

Tyto kapky měly objem 3-4 μl a kvůli velikosti struktury bylo možné položit pouze tři kapky jedné testovací kapaliny. Rozdíl úhlů takto položených kapek by neměl přesahovat hodnotu 3° při jednom měření. Následovalo omytí vzorku a nové měření.

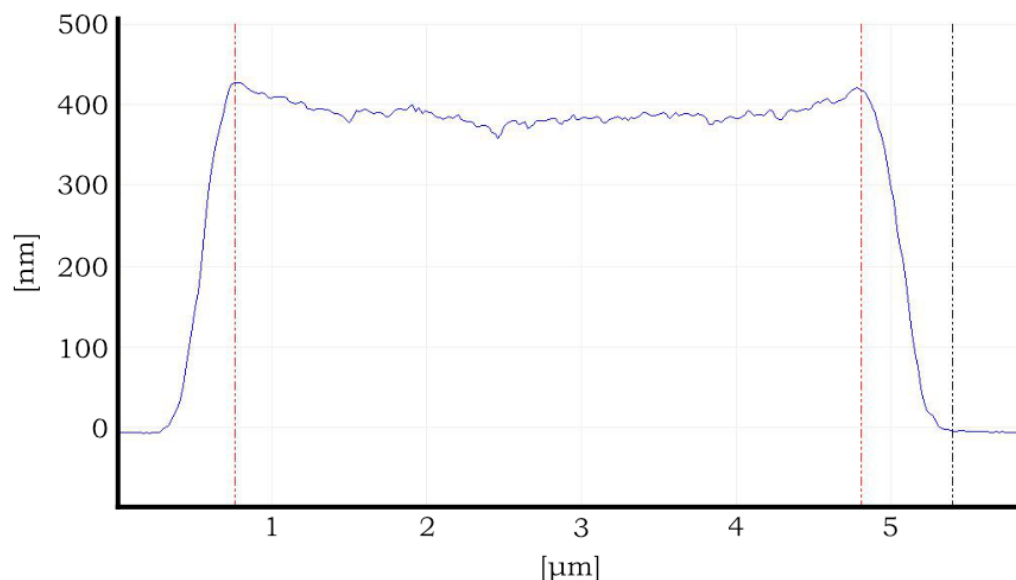
Po proměření kontaktních úhlů obou testovacích kapalin proběhlo vyhodnocení těchto hodnot a automatické přepočítání na hodnotu volné povrchové energie destičky programem ADVANCE, metodou OWRK.

Při výrobě, čištění a měření těchto strukturovaných povrchů se objevily určité problémy, které jsou sepsány v kapitole 11.1.1.

12. Výsledky a diskuse

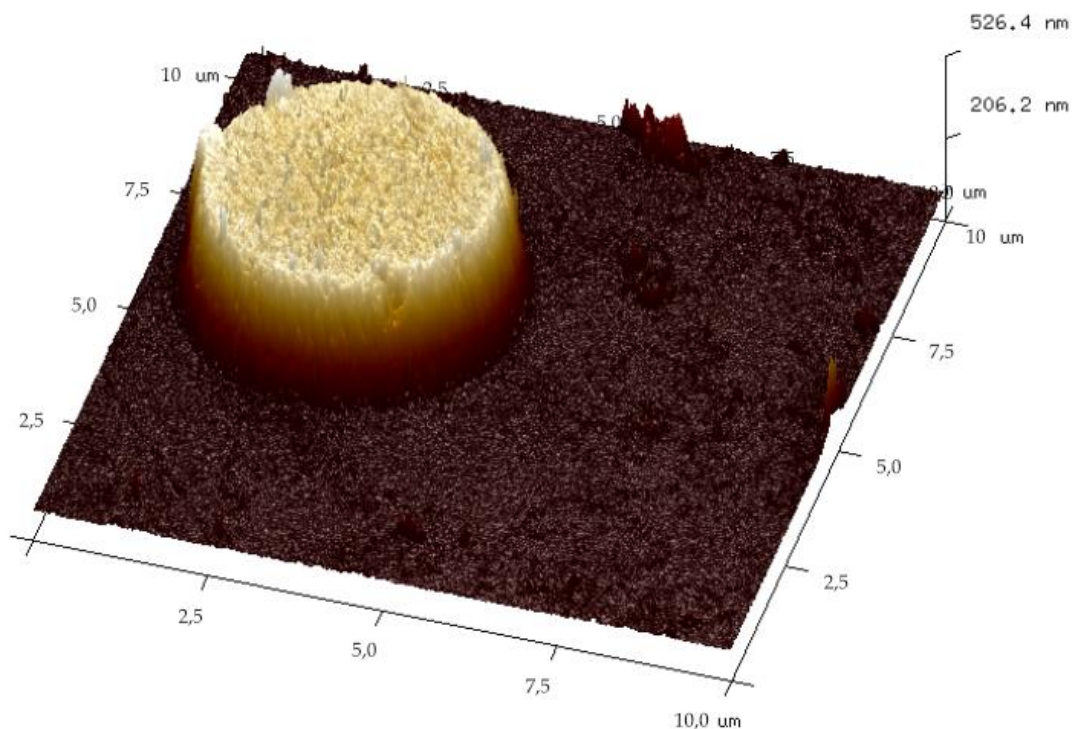
12.1 CHARAKTERISTIKA POVRCHU VZORKU

Útvary, tvořící pravidelnou strukturu, nemají dokonale pravidelný tvar válce. Ačkoli tak byly tyto útvary designovány, reálné provedení litografií to nedovoluje. Stěny sloupku nemohou být zcela rovnoběžné a tvoří jakýsi náběh. Tento náběh však není zdaleka větší jak $1\ \mu\text{m}$ a lze jej vidět na Obr. 18. Na stejném obrázku lze také vidět nepříliš rovný povrch horní podstavy sloupku způsobený leptáním.



Obrázek 18 Profil sloupku; výstup z AFM

Na dalším snímku (Obr. 19) je možné vidět 3D obraz jednoho sloupku struktury. Obrázek je výstupem měření z mikroskopie atomárních sil (*AFM = Atomic Force Microscopy*).



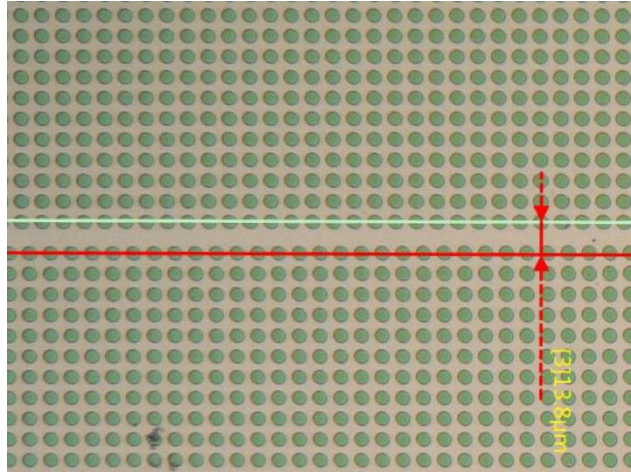
Obrázek 19 Upravený výstup z AFM měření

Pomocí pevně daných podmínek při povlakování vzorku negativním fotorezistem je zajištěná stejná výška sloupků pro každý jeden vzorek. Díky tomu bylo možné pohodlně měnit pouze vzdálenost středů sloupků a sledovat tak závislost na smáčení. Nutno podotknout, že výroba jedné strukturované destičky je časově velmi náročná.

12.1.1 POTÍŽE NESOUCÍ SE SE STRUKTURAMI

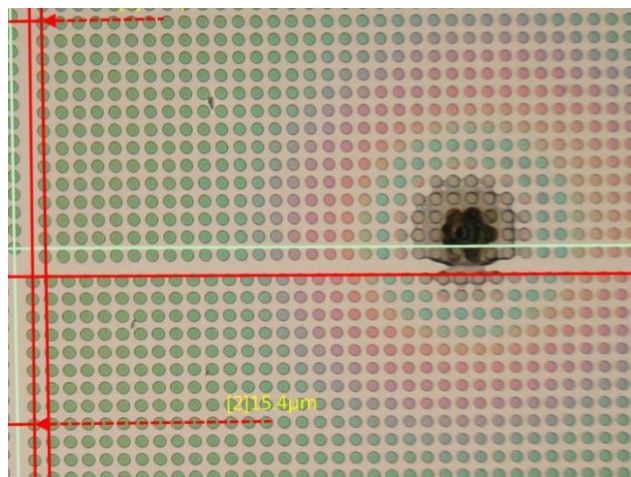
Příprava vzorku

Ačkoli softwarové nastavení osvitů struktury v SEMu je stoprocentní, reálné provedení si s sebou nese nedokonalost. Paprsek ze zdroje elektronového mikroskopu může v jednu chvíli osvítit pouze část povrchu, konkrétně zhruba 1x1 mm. Následně musí dojít k mechanickému posunu pomocí motoru. V tomto bodě dojde k nedokonalému dosednutí a na vzorku se vytvoří větší mezera mezi sloupky, než je v rámci oblasti 1x1 mm. Tato odchylka od správného posunu je v řádech mikrometrů a vytvoří tak lehké narušení pravidelnosti struktury. V praktickém ohledu nemá tato odchylka razantní vliv na hodnoty kontaktního úhlu, a tak ji lze zanedbat. Na Obr. 20 lze vidět nepřesný mechanický posun mikroskopu u vzorku se vzdáleností středů 9 μm . Naměřená vzdálenost středů vzdálenosti vzniklé posunem je zhruba 13 μm .



Obrázek 20 Ukázka vlivu nepřesného mechanického posunu motoru skenovacího elektronového mikroskopu

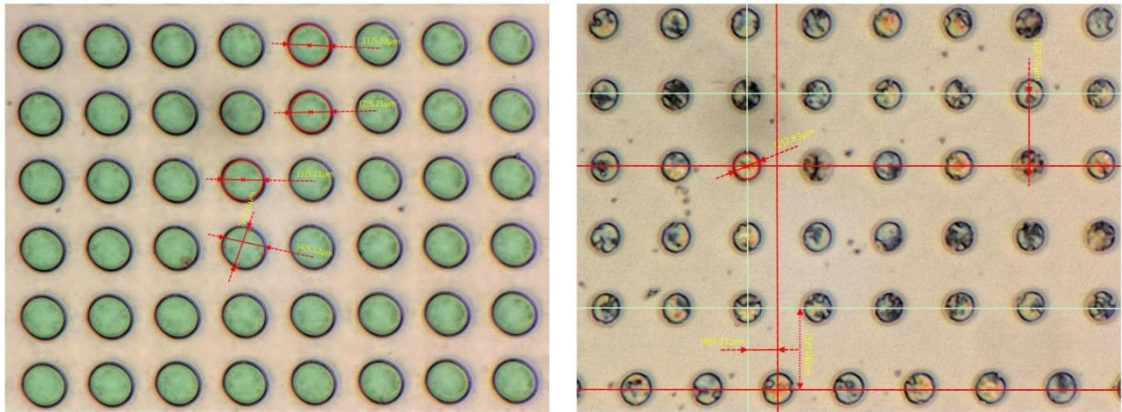
Jak již bylo zmíněno, struktury jsou náchylné na adsorpci nečistot na svém povrchu. Již při výrobě těchto struktur může dojít k uchycení prachové částice na povrchu, která vytvoří následující obrazec (Obr. 21).



Obrázek 21 Prachová částice na vytvořené struktuře

Čištění povrchu

Pro dokonalé odstranění nečistot bylo vyzkoušeno ponoření destičky do destilované vody a ponechání po dobu dvou minut v ultrazvukové lázni. Po lázni bylo již okem zřejmé, že došlo k poničení struktury na povrchu a při měření kontaktního úhlu s vodou se dosáhlo menších kontaktních úhlů než před lázni. Byla provedena pohledová analýza skrz optický mikroskop VHX-5000 KEYENCE, kde byly poškozené struktury potvrzeny. Na fotografiích (Obr. 22) lze vidět poničení pravidelných kruhových tvarů a změna barvy.

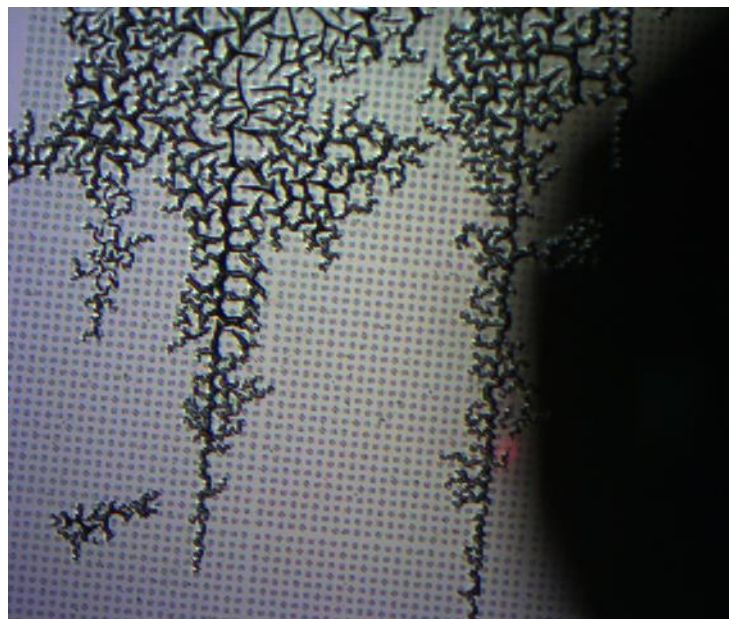


Vzorek 9x9 bez omytí v ultrazvukové lázni

Vzorek 8x8 po omytí v ultrazvukové lázni

Obrázek 22 Porovnání dvou fotografií vzorků bez omytí v ultrazvukové lázni a po něm

Dalším způsobem očištění vzorku bylo použití ethanolu, a později i acetonu. V tomto případě docházelo k zachytávání těchto dvou látek v strukturách vzorků, což vedlo k nedokonalému odstranění této čisticí látky, a tudíž ke zkreslení hodnot kontaktních úhlů. S tímto čištěním se přidalo do kombinace sušení v sušárně při 60 °C se záměrem odstranění těchto těkavých látek. Teplý vzduch v sušárně způsobil praskliny na naprášené vrstvě platiny a tím pádem i poškození struktury. Tento způsob čištění je tedy opět nevhodný.

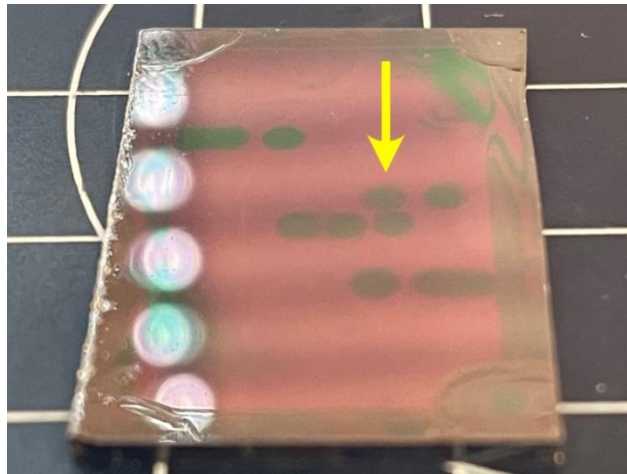


Obrázek 23 Praskliny způsobené sušením

Měření kontaktních úhlů

Ačkoli je diiodmethan nejvhodnější nepolární kapalinou, doporučenou i samotným výrobcem analyzátoru, nesou se s ní určité potíže. V kontaktu s negativním fotorezistem,

při dlouhodobém styku, dochází k jeho rozpuštění. Tento jev lze vidět na následující fotografii (Obr. 24), kde můžeme pozorovat kruhy způsobené diiodmethanem na destičce pokryté pouze negativním fotorezistem (tedy bez struktury). Řešením tohoto problému je „jednorázové“ použití vzorku, kdy jedna destička neposlouží k více jak šesti měření (tzn. i šesti omytí). Další doporučenou možností je odstranění diiodmethanu v co nejkratším čase po změření kontaktního úhlu.



Obrázek 24 Rozpuštěné kruhy fotorezistu způsobené diiodmethanem

Z různých důvodů, jako je teplota a vlhkost v místnosti nebo nepatrné vibrace pracovního stolu vlivem jiného přístroje, může dojít k rozbití pravidelného tvaru položené kapky. V takovém případě dojde k vytvoření většího rozdílu kontaktních úhlů (hystereze $>3^\circ$) a měření je třeba opakovat, a to včetně omytí povrchu.

12.2 VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE STRUKTUR

Níže uvedená tabulka (Tab. 4) obsahuje vypočtené hodnoty volných povrchových energií všech naměřených struktur. Zároveň, poslední tabulka (Tab. 5) je věnována čistému substrátu (holý Pt povlak) a nestrukturovanému negativnímu fotorezistu, tedy vytvrzenému fotorezistu bez litografie.

Průměrná hodnota se svojí odchylkou v tabulce vychází z minimálně šesti samostatných měření kontaktních úhlů na jedné destičce, přičemž pro každý vzorek byly paralelně vytvořeny minimálně tři kusy destiček. Počet vyrobených destiček se odvíjel od zájmu ke studiu dané struktury. Například vzorek se vzdáleností středů $10\ \mu\text{m}$ (č. 6) byl vyroben 10x, a tedy průměrná hodnota vychází z 52 měření (156 kapek).

Tabulka č.4: Souhrn vypočtených hodnot volné povrchové energie metodou OWRK pro vzorky 1-11.

Označení vzorku	Vzdálenost středů [μm]	Volná povrchová energie (SFE) [mJ · m ²]	Disperzní příspěvek SFE [mJ · m ²]	Polární příspěvek SFE [mJ · m ²]
1	7,0	45,56 ± 2,23	43,99 ± 2,38	1,58 ± 0,91
2	8,0	45,62 ± 2,55	44,68 ± 2,83	0,95 ± 0,46
3	10,0	46,05 ± 4,07	42,24 ± 4,66	0,80 ± 1,19
4	12,5	44,21 ± 2,54	40,98 ± 2,18	3,23 ± 1,57
5	15,0	44,16 ± 4,86	40,56 ± 5,17	3,49 ± 2,76
6	20,0	44,91 ± 2,96	41,07 ± 2,84	3,84 ± 1,11
7	25,0	45,99 ± 4,16	40,78 ± 4,18	5,21 ± 1,13
8	30,0	45,72 ± 3,64	41,81 ± 3,42	3,91 ± 0,83
9	35,0	45,17 ± 2,60	39,78 ± 3,05	5,39 ± 1,72
10	40,0	45,52 ± 3,31	40,44 ± 4,70	5,08 ± 1,86
11	50,0	46,13 ± 3,95	40,02 ± 3,48	6,11 ± 1,49

Tabulka č.5: Souhrn vypočtených hodnot volné povrchové energie metodou OWRK pro čistý platinový substrát a nestrukturovaný negativní fotorezist.

Označení vzorku	Volná povrchová energie (SFE) [mJ · m ²]	Disperzní příspěvek SFE [mJ · m ²]	Polární příspěvek SFE [mJ · m ²]
Substrát (Pt)	43,35 ± 2,78	39,37 ± 2,78	3,98 ± 0,88
Negativní fotorezist	57,52 ± 3,36	38,28 ± 2,81	19,58 ± 0,92

12.3 ZÁVISLOST KONTAKTNÍHO ÚHLU VODY A STRUKTUR

Větší praktickou výpovědní hodnotu o smáčení povrchů má informace o samotných kontaktních úhlech měřících kapalin. V následující tabulce (Tab. 6) jsou souhrnně uvedeny naměřené úhly smáčení ultračisté vody a diiodmethanu pro vytvořené struktury. Jako v předchozích dvou tabulkách s hodnotami volných povrchových energií, tyto hodnoty vycházejí ze stejného počtu měření, resp. stejných měření.

Tabulka č.6: Souhrn vypočtených hodnot volné povrchové energie metodou OWRK pro vzorky 1-11.

Označení vzorku	Vzdálenost středů [μm]	Kontaktní úhel VODA [°]	Kontaktní úhel DIJODMETHAN [°]
1	7,0	84,63 ± 2,57	30,98 ± 3,76
2	8,0	87,33 ± 1,94	30,84 ± 4,77
3	10,0	91,92 ± 2,33	32,79 ± 5,46
4	12,5	80,29 ± 4,11	37,16 ± 4,49
5	15,0	79,91 ± 3,03	42,40 ± 4,37
6	20,0	78,13 ± 3,28	38,50 ± 2,69
7	25,0	74,61 ± 2,45	36,28 ± 4,97
8	30,0	77,57 ± 3,70	36,63 ± 5,15
9	35,0	74,78 ± 2,40	38,46 ± 3,97
10	40,0	75,60 ± 3,17	38,34 ± 4,99
11	50,0	72,67 ± 2,48	39,40 ± 3,93

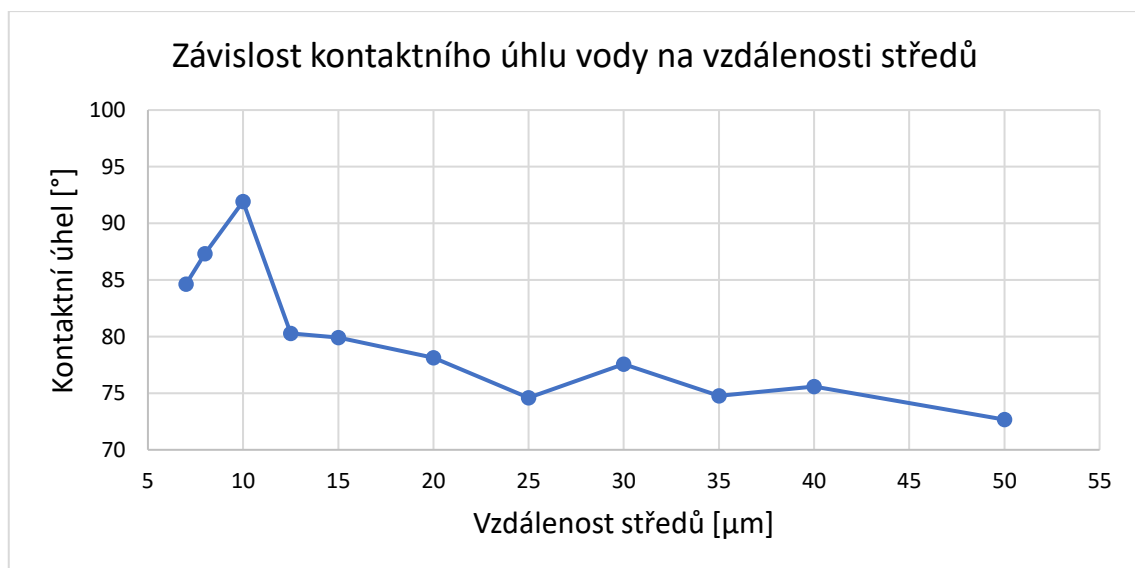
Tabulka č.7: Souhrn vypočtených hodnot volné povrchové energie metodou OWRK pro čistý platinový substrát a nestrukturovaný negativní fotorezist.

Označení vzorku	Kontaktní úhel VODA [°]	Kontaktní úhel DIJODMETHAN [°]
Substrát (Pt)	78,71 ± 3,19	40,41 ± 4,46
Negativní fotorezist	53,55 ± 2,88	33,44 ± 4,49

12.4 DISKUZE

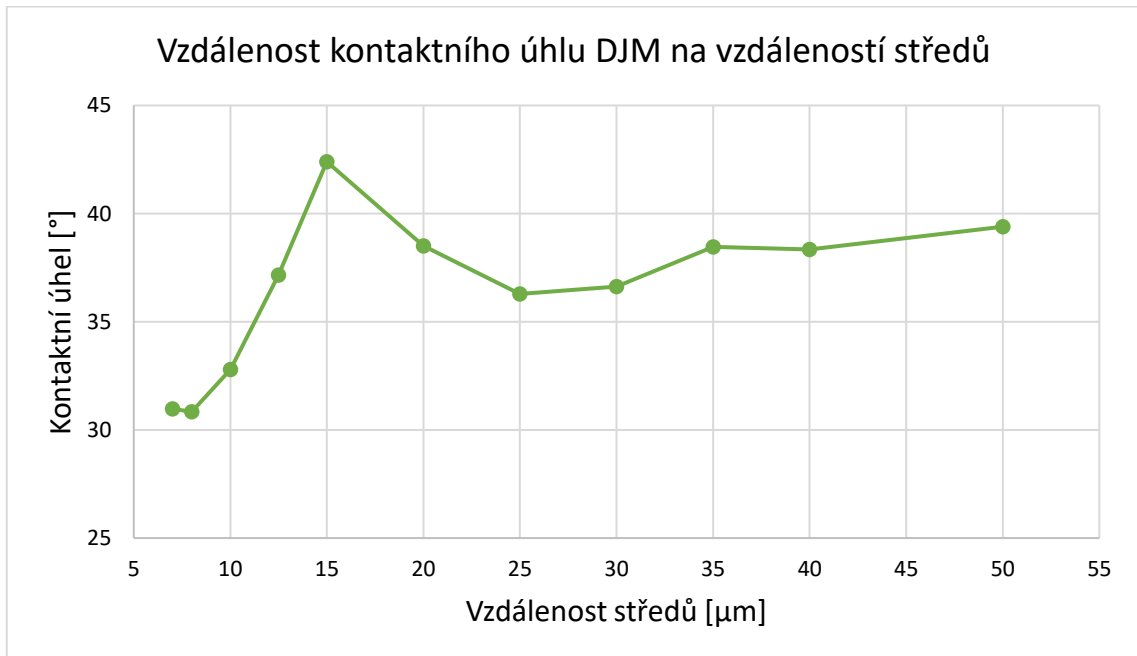
Grafickým vynesáním hodnot kontaktních úhlů proti vzdálenosti středů struktur lze pozorovat jistou závislost, jejíž průběh úzce připomíná závislost pozorovanou v práci Bhushana a kol. [28].

V případě vody, jako polární kapaliny, lze sledovat stoupající trend (Obr. 25) v počátku závislosti s limitní hodnotou kontaktního úhlu na struktuře se vzdáleností středů 10 μm . Přičemž za tímto bodem pozorujeme prudkou změnu smáčení s následující klesající závislostí. Dle již zmíněné práce [28] lze toto chování vysvětlit následovně: první, rostoucí, část závislosti náleží Cassie-Baxterovu pohledu na smáčivost strukturovaného/drsného materiálu. Tedy že dochází k uvěznění molekul vzduchu ve struktuře povrchu pod měřící kapalinou a tím k vytvoření nového rozhraní pevná látka-plyn-kapalina. Limitní hodnota kontaktního úhlu $91,92 \pm 2,33^\circ$ náležící vzorku se vzdáleností středů 10 μm tak označuje tuto strukturu jako nejméně smáčenou pro vytvořený systém s průměrem válce 5 μm . Dle o pár řádků výše zmíněné studie by, podle teoretických výpočtů, měl každý systém s jednou lišící se proměnnou vykazovat svoji limitní hodnotu. Tuto strukturu (poloměr válečků 5 μm , výška válečků 430 nm; vzdálenost středů 10 μm) lze aplikovat při vytváření nesmáčivých povrchů v různých odvětvích praktického života, či dalším studiu hydrofobicity. Druhou, klesající, část grafu za limitní hodnotou lze přiřadit Wenzelovu přístupu ke smáčení drsných povrchů. V tomto případě již nedochází k uzavírání vzduchu a měřící kapalina smáčí povrch včetně nejspodnější části struktury. Zde se zvyšující se vzdáleností středů sloupců roste schopnost struktury být smáčen.



Obrázek 25 Graf závislosti naměřených kontaktních úhlů vody na vzdálenosti středů

Podobnou grafickou závislost lze sestavit i pro druhou nepolární měřící kapalinu diiodmethan (Obr. 26). V této závislosti můžeme pozorovat analogický průběh. Opět se objevila rostoucí závislost kontaktního úhlu na vzdálenosti středů, přičemž v tomto případě je limitní hodnota kontaktního úhlu $42,40 \pm 4,37^\circ$ u vzorku se vzdáleností středů $15 \mu\text{m}$. Znovu pozorujeme následný propad, jakési potvrzení limitní hodnoty, avšak poté je trend mírně rostoucí. Při smáčení námi studovaného povrchu diiodmethanem zůstává otázkou, jak moc je jeho smáčení ovlivněno samotnou strukturou či interakcí negativní fotorezist-diodmethan. Původní studie, na kterou navazoval tento výzkum, se věnovala superhydrofobicitě, tedy smáčivosti materiálů pouze vodou. Z tohoto důvodu nelze vysvětlit obdobný průběh smáčivosti diiodmethanu stejně, jako tomu bylo v předchozím případě smáčení vodou.



Obrázek 26 Graf závislosti naměřených kontaktních úhlů diiodmethanu na vzdálenosti středů

Pakliže se podíváme na smáčivost nestrukturovaného negativního fotorezistu, zjistíme, že jakákoli námi vytvořená struktura vedla ke snížení schopnosti smáčení sledovaného systému u vody, resp. nárůstu hodnot úhlů smáčení. V případě diiodmethanu je tento výrok nepravdivý pro vzorky se vzdálenostmi středů $7, 8$ a $10 \mu\text{m}$.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo dát do souvislosti proces smáčení se strukturovanými povrchy na kovovém substrátu. Měření bylo prováděno na analyzátoru tvaru kapek KRÜSS DSA30E v kombinaci s počítačovým softwarem ADVANCE, který sloužil pro vyhodnocování. Matematickým modelem pro výpočet povrchové energie struktur byla metoda OWRK s potřebou dvou měřících kapalin. Jako polární kapalina byla použita ultračistá voda a jako nepolární kapalina diiodmethan. Kovový platinový substrát byl povlakován negativním fotorezistem ma-N 2405, s jehož pomocí bylo možné litograficky vytvořit požadované struktury. Strukturu tvořil opakující se prvek sloupce o průměru 5 μm a výšce 430 nm, umístěn ve čtvercové síti. Jedinou měnící se veličinou byla vzdálenost středů sloupců, přičemž závislost smáčení byla pozorována právě na tomto parametru. Na vytvořených strukturách byla zjištěna limitní hodnota smáčivosti vodou u vzorku se vzdáleností středů 10 μm . V tomto případě vykazoval vzorek největší hydrofobicitu ze všech sledovaných systémů. Naměřená hodnota kontaktního úhlu dosahovala stabilně $91,92 \pm 2,33$ °. Toto chování lze vysvětlit zkřížením teoretických průběhů opačných závislostí Cassie-Baxterovy a Wenselovy teorie o smáčení drsných povrchů vodou. Takto vytvořená limitní struktura může být použita pro další studie či praktické využití hydrofobicity povrchů. Také byla sledována limitní hodnota smáčení pro diiodmethan, která náleží vzorku se vzdáleností středů 15 μm s hodnotou kontaktního úhlu $42,40 \pm 4,37$ °. Lze stanovit, že jakákoli úprava vedla ke zvýšené hodnotě kontaktního úhlu, resp. ke snížení smáčivosti povrchu oproti samotnému nestrukturovanému povrchu negativního fotorezistu, jehož naměřená hodnota kontaktního úhlu pro vodu byla $53,55 \pm 2,88$ ° a diiodmethan $33,44 \pm 4,49$ °.

SUMMARY

The aim of the thesis was to relate the wetting process to structured surfaces on a metal substrate. The measurements were carried out on a KRÜSS DSA30E Drop Shape Analyser in combination with the computer software ADVANCE for the evaluation. The mathematical model for the calculation of the surface free energy of the structures was the OWRK method with the need of two measuring fluids. Ultrapure water was used as the polar liquid and diiodomethane as the non-polar liquid. The metallic platinum substrate was coated with the negative photoresist ma-N 2405, with the help of which the desired structures could be lithographed. The structure consisted of a repeating column element with a diameter of 5 μm and a height of 430 nm, arranged in a square grid. The only variable was the distance between the column centres, and the wetting dependence was observed on this parameter. The limiting value of water wettability for the sample with a centre distance of 10 μm was found. In this case, the sample showed the highest hydrophobicity of all the studied systems. The measured stable value of the contact angle was $91.92 \pm 2.33^\circ$. This behaviour can be explained by crossing the theoretical progressions of the opposite dependencies of the Cassie-Baxter and Wenzel theories of water wetting of rough surfaces. This limiting structure can be used for further studies or practical applications of surface hydrophobicity. Also, the limiting value of wetting for diiodomethane was observed, which belongs to a sample with a center distance of 15 μm with a contact angle value of $42.40 \pm 4.37^\circ$. It can be determined that any modification led to an increased contact angle value or a decrease in surface wettability compared to the unstructured surface of the negative photoresist alone, whose measured contact angle value for water was $53.55 \pm 2.88^\circ$ and for diiodomethane $33.44 \pm 4.49^\circ$.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] G. Barnes and G. Ian, *Interfacial Science: An Introduction*, Second ed. Oxford University Press, 2011.
- [2] J. W. Drelich *et al.*, “Contact angles: history of over 200 years of open questions,” *Surf. Innov.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 3–27, 2019.
- [3] L. Kvitek, D. Saran, L. Vaclavek, J. Kapusta, and P. Kozmin, “Influence of surface structures on wettability,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1178, no. 1, 2021.
- [4] N. Shirtcliffe, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. By H. Y. Erbil., vol. 9, no. 4., 2008.
- [5] J. Moore, Walter, *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [6] E. Y. Bormashenko, *Wetting of Real Surfaces*. De Gruyter, 2018.
- [7] P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman; Oxford University Press, 2011.
- [8] J. Fiala and I. Kraus, *Povrchy a rozhraní*. Praha: Česká technika–nakl. ČVUT, 2009.
- [9] H. Y. Erbil, *Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- [10] H. J. Butt, *The Physics and Chemistry of Interfaces*, vol. 53, no. 9. Weinheim: Wiley VCH, 2013.
- [11] K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Volumes 1-2*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2002.
- [12] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York, NY: Springer New York, 2004.
- [13] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [14] T. Young, “III. An essay on the cohesion of fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [15] K. Y. Law and H. Zhao, “Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals,” *MRS Bull.*, vol. 41, no. 08, p. 635, 2016.
- [16] S. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. Elsevier, 2014.
- [17] W. Barthlott and C. Neinhuis, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces,” *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997.

- [18] L. Bartovská and M. Šiškovská, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav [online]*, Version 1. Praha: VŠCHT Praha, 2005.
- [19] S. Hartland, *Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Applications*. New York, 2004.
- [20] D. C. Pease, “The significance of the contact angle in relation to the solid surface,” *J. Phys. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 107–110, 1945.
- [21] M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbassi, “Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 79–116, 1990.
- [22] Lord Rayleigh, “XLIII. On the tension of water surfaces, clean and contaminated, investigated by the method of ripples,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 30, no. 186, pp. 386–400, 1890.
- [23] F. E. Bartell and A. D. Wooley, “Solid-Liquid-Air Contact Angles and their Dependence upon the Surface Condition of the Solid,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 9, pp. 3518–3527, 1933.
- [24] B. Samuel, H. Zhao, and K.-Y. Law, “Study of Wetting and Adhesion Interactions between Water and Various Polymer and Superhydrophobic Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14852–14861, 2011.
- [25] N. Wenzel, Robert, “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28., pp. 988–994, 1936.
- [26] D. Cassie, A., B. and S. Baxter, “Wettability of Porous Surfaces,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, pp. 546–551, 1944.
- [27] L. Gao and T. J. McCarthy, “How Wenzel and Cassie Were Wrong,” *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3762–3765, 2007.
- [28] Y. C. J. Bharat Bhushan, “Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity,” *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 1033–1041, 2007.
- [29] L. Wilhelmy, “Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers,” *Ann Phys*, vol. 195, no. 6, pp. 117–217, 1863.
- [30] P. Woodward, Roger, “Contact angle measurements using the drop shape method,” *First Ten Angstroms Inc., Portsmouth, VA*, vol. 66, no. Lvl, pp. 1–8, 1999, [Online]. Available: [http://firsttenangstroms.com/pdfdocs/CAPaper.pdf%5Cnhttp://web.engr.oregonstate.edu/~rochefsk/MSI CH 668/Polymer Labs/Contact Angle Analysis](http://firsttenangstroms.com/pdfdocs/CAPaper.pdf%5Cnhttp://web.engr.oregonstate.edu/~rochefsk/MSI_CH_668/Polymer_Labs/Contact_Angle_Analysis)

FTA/ContactAngleMeasurements.pdf.

- [31] W. Adamson, Arthur and P. Gast, Alice, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th editio. Wiley-Interscience, 1967.
- [32] P. L. du Noüy, “AN INTERFACIAL TENSIOMETER FOR UNIVERSAL USE,” *J. Gen. Physiol.*, vol. 7, no. 5, pp. 625–631, 1925.
- [33] C. Jho and R. Burke, “Drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 95, no. 1, pp. 61–71, 1983.
- [34] E. I. Franses, O. A. Basaran, and C.-H. Chang, “Techniques to measure dynamic surface tension,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 296–303, 1996.
- [35] KRÜSS GmbH, “Glossary,” 2019. <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/>.
- [36] C. W. Extrand and S. In Moon, “When sessile drops are no longer small: Transitions from spherical to fully flattened,” *Langmuir*, vol. 26, no. 14, pp. 11815–11822, 2010.
- [37] H. Zhao, K.-Y. Law, and V. Sambhy, “Fabrication, Surface Properties, and Origin of Superoleophobicity for a Model Textured Surface,” vol. 27, pp. 5927–5935, 2011.
- [38] H. . Fox and W. . Zisman, “The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene,” *J. Colloid Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 514–531, 1950.
- [39] R. N. Shimizu and N. R. Demarquette, “Evaluation of surface energy of solid polymers using different models,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 12, pp. 1831–1845, 2000.
- [40] P. Velásquez, O. Skurtys, J. Enrione, and F. Osorio, “Evaluation of Surface Free Energy of Various Fruit Epicarps Using Acid-Base and Zisman Approaches,” *Food Biophys.*, vol. 6, no. 3, pp. 349–358, 2011.
- [41] K. Kabza, J. E. Gestwicki, and J. L. McGrath, “Contact Angle Goniometry as a Tool for Surface Tension Measurements of Solids, Using Zisman Plot Method: A Physical Chemistry Experiment,” *J. Chem. Educ.*, vol. 77, no. 1, pp. 63–65, 2000.
- [42] R. J. Good and L. a. Girifalco, “A theory for estimation of surface and interfacial energies.,” *J. Phys. Chem.*, vol. 24, no. 13, pp. 561–565, 1960.
- [43] M. Żenkiewicz, “Methods for the calculation of surface free energy of solids,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 137–145, 2007.

- [44] F. M. Fowkes, "ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [45] DIVERSIFIED Enterprises, "Surface tension table," 2020. https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html#005.
- [46] KRÜSS GmbH, "Drop Shape Analyser DSA30E," 2022. <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/dsa30e>.
- [47] KRÜSS GmbH, "ADVANCE Software," 2022. <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/advance-software>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Ilustrované rozdíly v počtu interakcí mezi molekulami na povrchu a objemu kapaliny.....	11
Obrázek 2 Demontrace existence povrchového napětí	14
Obrázek 3 Odvození Youngovy-Laplaceovy rovnice pro zakřivený povrch	16
Obrázek 4 Znázorněná mezifázová napětí a kontaktní úhel kapky na pevném povrchu	18
Obrázek 5 Znázornění separace fází a vzniku nových povrchů	19
Obrázek 6 Čtyři možné situace smáčení povrchů.....	20
Obrázek 7 Statický kontaktní úhel.....	21
Obrázek 8 Hystereze kontaktního úhlu.....	22
Obrázek 9 Grafické znázornění modelů Wenzel a Cassie-Baxter	23
Obrázek 10 Vynesení teoretických hodnot kontaktních úhlů pro oba přístupy; převzato a přeloženo z [28]	24
Obrázek 11 Znázornění stabilizace kapky měřící kapaliny na pevném povrchu	26
Obrázek 12 Ilustrativní Zisman plot s nalezeným kritickým povrchovým napětím.....	28
Obrázek 13 Matematicky vypočtené závislosti kontaktního úhlu na vzdálenosti středů pro oba vytvořené povrchy; převzato z [28].	32
Obrázek 14 Experimentálně nalezené hodnoty kontaktních úhlů pro oba systémy; převzato z [28].	33
Obrázek 15 Rozložení vrstev v soustavě vzorku	34
Obrázek 16 Ilustrace sloupce jako základní jednotky tvořící síť sloupců na vzorku	35
Obrázek 17 KRÜSS DSA30E, převzato z [46]	37
Obrázek 18 Profil sloupku; výstup z AFM.....	39
Obrázek 19 Upravený výstup z AFM měření.....	40
Obrázek 20 Ukázka vlivu nepřesného mechanického posunu motoru skenovacího elektronového mikroskopu	41
Obrázek 21 Prachová částice na vytvořené struktuře	41
Obrázek 22 Porovnání dvou fotografií vzorků bez omytí v ultrazvukové lázni a po něm	42
Obrázek 23 Praskliny způsobené sušením.....	42
Obrázek 24 Rozpuštěné kruhy fotorezistu způsobené diiodmethanem	43
Obrázek 25 Graf závislosti naměřených kontaktních úhlů vody na vzdálenosti středů .	46

Obrázek 26 Graf závislosti naměřených kontaktních úhlu diiodmethanu na vzdálenosti
středů..... 47