

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING ENERGY INSTITUTE

SMÁČIVOST POVRCHU VŮČI KAPALINÁM A DRUHÁ VISKOZITA KAPALIN

THE WETTABILITY OF THE SOLID/LIQUID INTERFACE AND SECOND VISCOSITY OF FLUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

JIŘÍ HOLUB

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR ING. SIMONA FIALOVÁ, PH.D.

BRNO 2010

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá smáčivostí povrchu vůči kapalinám s rozdělením typu povrchů a jejich chování s použitím různých kapalin. Pomocí experimentu ve kterém byl měřen kontaktní úhel na třech površích s následným vyhodnocením povrchové energie. K měření bylo použito šest různých kapalin, které byly nanášeny na tři různé povrchy. V práci je také zahrnuta druhá viskozita kapalin a její stanovení.

Klíčová slova

Smáčivost, kontaktní úhel, druhá viskozita, objemová viskozita.

Summary

The aim of this bachelor's thesis is to investigate wettabillity of surfaces towards liquids separated by the types of surfaces and their behavior with usage of various liquids. By experiment in which contact angle was measured on three surfaces with evaluation of surface energy. Six various liquids were used for measuring and put on three different surfaces. This work also contains second viscosity of liquids and it's formulation.

Key words

Wettabillity, contact angle, sekond viscosity, bulk viscosity.

Bibliografická citace:

HOLUB, J. Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Simona Fialová, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Simony Fialové, Ph.D. s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Jiří Holub

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval své vedoucí bakalářské práce Ing. Simoně Fialové, Ph.D za rady a připomínky při tvorbě bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Lukáši Rinkovi za pomoc při měření a vyhodnocování experimentu.

Obsah

ÚVOD	9
1. SMÁČIVOST	
1.1 Kohezní práce, adhezní práce a rozestírací koeficient	
1.2 Úhel smáčení a Youngova rovnice smáčení rovinného povrchu	11
1.3 Vlivy ovlivňující úhel smáčení	
1.3.1 Drsnost povrchu	
1.3.2 Chemická nehomogenita povrchu	
1.3.3 Absorpce látek	14
1.3.4 Hysterze úhlu smáčení	14
1.4 Stanovení úhlu smáčení na nehomogenním povrchu	
1.4.1 Drsný povrch	
1.4.2 Tkaniny	
1.4.3 Práškový materiál	
2. ZPŮSOBY MĚŘENÍ SMÁČIVOSTI	17
2.1 Přímé metody	17
2.1.1 Metoda nakloněné desky	17
2.1.2 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině	
2.2 Nepřímé metody	
2.2.1 Wilhelmyho metoda vyvažovací destičky	
2.2.2 Určení úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky	19
3. DRUHÁ VISKOZITA	21
3.1 Určení koeficientu druhé viskozity	21
3.2 Navier Stokesova rovnice pro stlačitelnou tekutinu	
4. EXPERIMENT	23
4.1 SEE Systém	23
4.2 Testovací kapaliny	24
4.3 Provedení měření	24
4.4 Vlivy na přesnost měření	25
4.5 Vliv časové prodlevy mezi umístěním kapky a jejím změřením	
4.6 Chybné nahrazení profilu kapky	
4.7 Objem kapky	
5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	
5.1 Teflon	
5.2 TiO ₂ (vzorek 3)	

5.3 Sklo	32
5.4 Acid-Base a Owens-Wendt regrese	34
6. ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	36
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	37

ÚVOD

Řada technologických procesů (např. čištění, barvení, lepení, pájení) je závislá na tom, jak dobře kapalina smáčí povrch tuhé látky. Tato schopnost je kvantifikována hodnotou kontaktního úhlu θ . Využitím znalostí o smáčivosti lze docílit zlepšení produktů a jejich použitelnost v praxi či snížení nákladů na provoz a úsporu energie.

Příkladem takového využití muže být automobilový průmysl. Kde zvýšení kontaktního úhlu kapky u čelních skel automobilu způsobí, že kapky vody se nerozprostřou po skle, ale vytvoří kapky, které vzduch obtékající automobil snáze odstraní.

Smáčivost je důležitým parametrem i pro nositele kontaktních čoček. U silikonkaučukových (hydrofobních) materiálů je problémem dosažení smáčivosti. Do takových materiálů je dodatečně přidávána hydrofilní složka. Je tak docíleno lepšího skluzu na rohovce. Dále se znalosti o smáčivosti uplatní v potravinářském průmyslu, textilním průmyslu, chemickém průmyslu, u ochranných nátěrů, v medicíně atd.

Tato práce je zaměřena na smáčivost povrchu vůči kapalinám s rozdělením typu povrchů a jejich chování s použitím různých kapalin. V práci je také zahrnuta druhá viskozita kapalin a její vliv na proudění kapalin.

1. SMÁČIVOST

Smáčivost je schopnost kapaliny udržovat kontakt s pevným povrchem, vyplývající z mezimolekulární interakce. Stupeň smáčení je určen projevem adhezních a kohezních sil, což jsou přitažlivé a odpudivé síly mezi částicemi povrchových vrstev dvou stýkajících se látek. Smáčivost je důležitá při lepení nebo přilnavosti dvou materiálů. Smáčivost a povrchové síly, které řídí smáčení, jsou rovněž odpovědné za další související efekty, včetně tak zvaného kapilárního efektu. [1]

1.1 Kohezní práce, adhezní práce a rozestírací koeficient

Kohezní práce W_k je potřebná k izotermnímu roztržení sloupce kapaliny nebo tuhé látky o jednotkové ploše průřezu. [7]

$$W_k = 2\gamma_{LS} \tag{1}$$

Adhezní práce W_a je potřebná k izotermnímu roztržení dvou fází A a B podél fázového rozhraní plochy, při čemž zanikne mezifází AB o energii γ_{AB} a vytvoří se dva nové jednotkové povrchy fází A a B o povrchových energiích γ_A a γ_B .[8] Je vyjádřena Dupréovou rovnicí

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{2}$$

Adheze mezi dvěma nesmísitelnými kapalinami (L_1 , L_2 = dvě rozdílné kapaliny)

$$W_{a} = \gamma_{L_{1}} + \gamma_{L_{2}} - \gamma_{L_{1}L_{2}}$$
(3)

Adheze mezi kapalinou a tuhou látkou (L = kapalina, S = povrch)

$$W_a = \gamma_{SL} \cdot (1 + \cos\theta) \tag{4}$$



Obr. 1: Rozdělení dvou fází A a B podél fázového rozhraní plochy.

Rozestírací koeficient S_R je rozdíl mezi adhezní (W_a) a kohezní prací (W_k)

$$S_R = W_a - W_k = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \tag{5}$$

Je-li rozestírací koeficient kapaliny na pevné látce kladný ($W_a < W_k$), rozestře se kapalina na pevném povrchu. Pokud je, ale rozestírací koeficient záporný, utvoří kapalina na povrchu kapky. U nemísitelných systémů voda-organická látka bude docházet k rozestírání organických kapalin, které mají malou kohezní energii, na vodném povrchu. Voda, která má vysokou kohezní energii, se po površích organických látek nerozestírá. [7]

1.2 Úhel smáčení a Youngova rovnice smáčení rovinného povrchu

Mírou smáčení kapaliny na pevném povrchu je tzv. úhel smáčení, 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. 2), je závislá na vlastnostech vzniklého mezifázového rozhraní. [1][3][7]



Obr. 2: Kapka kapaliny umístěná na rovinném povrchu. Je zde vyznačena rovnováha sil povrchového napětí na obvodu smáčení. G značí plyn (gas), L kapalinu (liquid) a S pevnou látku (solid)

V soustavě (obr. 2) existují tři různé stykové plochy na rozhraní fází mezi tuhá látka – plyn, kapalina – plyn a kapalina – tuhá látka. Každému mezifázovému rozhraní odpovídá příslušné povrchové napětí γ_{LS} (kapalina – tuhá látka), γ_{GS} (plyn – tuhá látka) a γ_{LG} (kapalina – plyn). Křivka, ve které se stýkají všechna fázová rozhraní, se nazývá linie smáčení. Úhel smáčení (kontaktní úhel) θ , který leží mezi mezifázovými rozhraními kapalina – tuhá látka a kapalina – plyn se nazývá úhel smáčení. [2] [3] [4]

Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými rozhraními je dán Youngovou rovnicí

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} = \gamma_{LG} \cos\theta \tag{4}$$

nebo

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \tag{5}$$

v níž γ_{XY} představuje hodnotu mezifázového napětí na rozhraní příslušných dvou fází. Tento tvar rovnice předpokládá ideálně hladký homogenní povrch. [3]

Podle velikosti úhlu smáčení θ rozlišujeme, zda kapalina povrch smáčí či ne. Jestliže úhel smáčení θ je menší jak 90° kapalina tuhou látku dobře smáčí (tuhý povrch je lyofilní). Kontaktní úhel větší jak 90° většinou znamená, že kapalina tuhou látku špatně smáčí nebo nesmáčí (tuhý povrch je lyofobní). Pro vodu, může smáčený povrch také nazýván hydrofilní a nesmáčivý povrch hydrofobní. [1]



Obr. 3: Smáčivost různých kapalin. A málo smáčivá kapalina, zatímco kapalina C je dokonale smáčivá kapalina.

Jestliže se kapka roztéká na tenkou souvislou vrstvu, mluvíme o "dokonalém smáčení", neboli o roztírání. U roztírání je povrchová energie smáčené fáze *S* větší než součet

povrchové energie kapaliny *L* a mezifázové energie kapaliny γ_{LS} mezi kapalinou *L* tvořící kapku a fází *S*. [5][7] Při roztírání je úhel smáčení $\theta = 0$, pak tvar Youngovy rovnice je

$$\gamma_S = \gamma_L + \gamma_{SL} \tag{6}$$

1.3 Vlivy ovlivňující úhel smáčení

1.3.1 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu, se může vyskytovat i u pečlivě připravených reálných povrchů. Drsný povrch je obvykle lépe smáčen dobře smáčejícími kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčejících kapalin je tomu naopak. Drsnost povrchu se kompenzuje zavedením koeficientu $\beta > 1$, neboť reálný povrch je větší než rovinný ideální povrch, do něhož se promítá γ_{LG} , pak tvar Youngovy rovnice je

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} = \beta \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \tag{7}$$

Hodnotu koeficientu β je možno zjistit porovnáním hodnot $\cos\theta$ naměřených na drsném a hladkém povrchu.[2] [3]

1.3.2 Chemická nehomogenita povrchu

Chemická nehomogenita povrchu s drsností povrchu významně ovlivňují měřené hodnoty kontaktního úhlu na rozhranní tří fází. Vliv chemické nehomogenity povrchu na hodnotu kontaktního úhlu lze popsat Cassieho rovnicí,

$$\cos\theta_C = f_A \cdot \cos\theta_A + f_B \cdot \cos\theta_B \tag{8}$$

kde A, B představují dva různé povrchy o různém chemickém složení a f_A , f_A ($f_A + f_B = 1$) jejich relativní zastoupení na reálném povrchu měřené tuhé látky. [5]

Pro drsný a zároveň chemicky nehomogenní povrch, pak tvar Youngovy rovnice je

$$\beta \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos\theta = f_1 \cdot (\gamma_{S1G} - \gamma_{S1L}) + f_2 \cdot (\gamma_{S2G} - \gamma_{S2L}) \tag{9}$$

1.3.3 Absorpce látek

Absorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé fáze (obr. 1), která vede ke snížení povrchové energie tuhé látky z hodnoty γ_{s^o} (povrchová energie čisté tuhé látky) na hodnotu γ_{sG} (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny tvořící kapku). Rozdíl $\gamma_{s^o} - \gamma_{sG} = \pi$ je povrchový tlak. Youngova rovnice má pak tvar

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_{S^o} - \pi - \gamma_{SL} \tag{10}$$



Obr. 4: Vliv absorpce na hodnotu úhlu smáčení

Hodnota úhlu smáčení θ se bude měnit v závislosti na hodnotách povrchového tlaku π . Tento vliv se významně uplatňuje u tuhých látek o vysoké povrchové energii (např. sklo, křemen, kovy, kovové oxidy, anorganické soli), která se adsorpcí snižuje. [3]

1.3.4 Hysterze úhlu smáčení

Hysterze (Rozdílnost) úhlu smáčení kapaliny při jejím postupu a ústupu na tuhém povrchu. Při styku kapaliny s povrchem tuhé látky existuje několik metastabilních kontaktních úhlů, lišících se velikostí od úhlu rovnovážného. Obvykle kontaktní úhel kapaliny, která postupuje po tuhém povrchu (postupující úhel θ_A), větší než úhel θ_R na rozhraní ustupujícím. Rozptyl hodnot θ činí až 50°. Příčinou mohou být nečistoty, přítomnost naadsorbovaných plynů i nerovnosti tuhého povrchu.[9]



Obr. 4: Hysterze úhlu smáčení

Různými ději, k nimž může docházet mezi tuhou látkou a kapalinou (chemická reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, popř. bobtnání tuhé látky). Při těchto dějích se mění γ_s i γ_{sL} a tedy i pozorovaný úhel smáčení s časem. [3]

1.4 Stanovení úhlu smáčení na nehomogenním povrchu

1.4.1 Drsný povrch

Na drsném povrchu, jako jsou např. biologické materiály, je měření kontaktních úhlů obtížné - jejich hodnoty jsou malé, povrchy jsou morfologicky i energeticky různé, což vede k vytvoření linie smáčení nepravidelného tvaru. Kontaktní úhly získané na takových kapkách nejsou spolehlivé. Tyto problémy řeší metoda analýzy profilu axisymetrické kapky na základě měření jejího průměru (ASDA-D). Kapka je umístněna na zkoumaný drsný povrch a je pozorována shora mikroskopem a snímána videokamerou. S pomocí počítače je obraz digitalizován a je vyhodnocen střední průměr kapky, který spolu se známým objemem kapky, povrchovým napětím kapaliny, rozdílem hustot kapaliny a okolní plynné nebo druhé kapalné fáze umožňuje vypočítat úhel smáčení. [11]

Mezi průměrem kapky D, jejím objemem V a úhlem smáčení byl odvozen vztah:

$$\frac{D^3}{V} = \frac{24\sin^3\theta}{\pi \left(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta\right)}$$
(11)

1.4.2 Tkaniny

Zdánlivý úhel, pozorovaný u přisedlé kapky kapaliny na tkanině není stejný jako úhel kapky kapaliny na jednotlivém vlákně téhož materiálu. Kontaktní úhel závisí na lokální geometrii třífázové linie a ta je ovlivněna uspořádáním vláken. Proto jsou možné pouze kvalitativní testy, např. na tkaninu jsou postupně pokládány kapky kapalin o různém povrchovém napětí a je pozorováno, při jaké hodnotě povrchového napětí nastane úplné nesmáčení. Druhou možností je měřit dobu potřebnou k ponoření kousku zkoušené tkaniny, umístěné na povrch kapaliny. Nevýhoda obou způsobů je, že porovnání platí pouze pro tkaniny se stejnou strukturou a velikostí pórů. [14]

1.4.3 Práškový materiál

Nerovnosti a nehomogenita povrchu ovlivňují měřenou hodnotu kontaktního úhlu. Pro vlastní měření kontaktního úhlu je tak třeba nejprve povrch připravit, což se nejčastěji děje lisováním práškového materiálu do tablet.

Metoda sedící kapky, z důvodu pronikání kapaliny do pórů tablety nelze takto určovat statickou hodnotu kontaktního úhlu, ale je nutno měření provádět v dynamické variantě. Při dynamickém měření kontaktního úhlu je v případě rostoucí kapky je určován kontaktní úhel θ_a ("advancing") a v případě klesajícího objemu kapky pak úhel θ_r ("receding"). [11] [5] Hodnotu statického kontaktního úhlu lze z těchto dvou hodnot určit jako aritmetický průměr jejich cosinů:

$$\cos\theta_m = \frac{1}{2} \left(\cos\theta_a + \cos\theta_r \right) \tag{12}$$

Metoda pronikáni kapaliny do sloupce práškového materiálu, měření spočívá ve stanovení tlaku p potřebného k zamezení pronikání kapaliny do pórovitého materiálu (obr. 4d). Matematický popis je založen na modelu, který nahrazuje nepravidelnou síť kanálků ve skutečném materiálu (obr. 4a) soustavou válcovitých pórů o poloměru R (obr. 4b):

$$p = \frac{2 \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos\theta}{R} \tag{13}$$

Neznámý poloměr póru R lze nahradit pomocí experimentu s kapalinou (hodnoty označeny indexem 0), která dokonale smáčí studovaný práškový materiál:



Obr. 5: (a) Sloupec práškového materiálu, (b) soustava pórovitých válců o poloměru R, (c) výška, do níž vystoupí kapalina v práškovém materiálu, (d) měření potřebného tlaku k zamezení pronikání kapaliny do pórovitého materiálu

(14)

Uvedené vztahy předpokládají, že povrchová napětí měřené i kalibrační kapaliny ($\gamma_{\ell g}$ i ($\gamma_{\ell g}$)₀) jsou známé. Metoda nemá vysokou spolehlivost, ale je lepší než měření sedící kapky vnějším povrchu tablet. [11]

Metoda měření rychlosti pronikání kapaliny do pórů, v tuhé látce nebo sloupci slisovaného práškového materiálu. Tento děj popisuje Washburnova rovnice

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\gamma_{LG} \cdot R \cdot \cos\theta}{4 \cdot \eta \cdot h} \tag{15}$$

Podle ní rychlost pronikání kapaliny do pórů *dh/dt* (kde *h* je hloubka proniknutí kapaliny) závisí na povrchovém napětí γ_{LG} a viskozitě η použité kapaliny, na velikosti pórů a na hodnotě kontaktního úhlu θ kapaliny. Omezení této metody, je že samovolné pronikání kapaliny do pórů tuhé látky nebo sloupci slisovaného práškového materiálu, je to možné jen v tom případě, kdy použitá kapalina alespoň částečně smáčí povrch vzorku a navíc závisí na stupni slisování práškového materiálu. [5]

Wilhelmyho metoda vyvažovací destičky, místo tenké kovové destičky se práškový materiál nalisuje na tenkou lepivou destičku.

2. ZPŮSOBY MĚŘENÍ SMÁČIVOSTI

2.1 Přímé metody

2.1.1 Metoda nakloněné desky

Deska ze zkoumaného materiálu je vnořena do kapaliny a poté nakláněna tak dlouho, až je povrch kapaliny na jedné straně destičky rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (obr. 5). V tomto okamžiku svírá hladina kapaliny s rovinou destičky úhel smáčení θ . Při měření je důležité zajistit, aby povrchy měřené kapaliny i destičky byly dokonale čisté. Metoda byla používána pro měření malých úhlů (menších než 10°). Nevýhodou této metody je, že naměřená hodnota úhlu smáčení leží někde mezi hodnotami úhlu postupujícího a ustupujícího (hystereze úhlu smáčení). [10],[11]



Obr. 6: Měření úhlu smáčení na nakloněné desce

2.1.2 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině

Úhel smáčení může být vyhodnocen na základě tvaru kapek umístěných na čisté desce zkoumaného materiálu nebo bublin přilínajících k desce ponořené do kapaliny (obr. 6).



Obr. 7: Přisedlé kapky a přilínající bubliny

Dříve byl používán mikroskop vybavený goniometrickým okulárem, což umožňovalo přímo odečíst úhel smáčení nebo byl úhel vyhodnocován z fotografie kapky. V obou případech však přesnost metody není vysoká a značně závisí na zkušenostech experimentátora. V současnosti lze tuto metodu používat ve spojení s počítačem, kde při použití videokamery pro snímání obrazu kapky a počítače pro jeho digitalizaci a vyhodnocení dokážeme vyhodnotit úhel smáčení s přesností okolo 1°. [11]



Obr. 8: Schéma uspořádání při měření úhlu

2.2 Nepřímé metody

2.2.1 Wilhelmyho metoda vyvažovací destičky

Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti destičky (velmi tenké) způsobené kapalinou vzlínající po povrchu destičky, díky jejímu smáčení po doteku s hladinou kapaliny (obr. 8). Úhel smáčení se určí ze změny hodnoty hmotnosti destičky dané dodatečnou silou F, nutnou k vyvážení přesných vah, je-li známo příslušné mezifázové napětí γ , kde L je obvod destičky.

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta \tag{16}$$

Pro ponoření destičky do velké hloubky je třeba počítat i s objemem kapaliny *V*, vytlačenou částí destičky,

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta - V \cdot \Delta\rho \cdot g \tag{17}$$

kde $\Delta \rho$ je rozdíl hustot tekutin a g je tíhové zrychlení.

Nevýhodou této metody je, potřeba přesných vah, obvod destičky je konstantní po celé její výšce, povrch destičky musí být homogenní. Problémy může působit také bobtnání materiálu destičky při déle trvajících měřeních (mění se objem vytlačené kapaliny V).[12][13]



Obr. 9: Vyvažování Wilhelmyho destičky

2.2.2 Určení úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky

Malé kapky kapaliny mají po při přiblížení tvar kulové výseče. Na jejich průmětu na snímku získaného projekcí kapky zjistíme přesněji průměr základny d a výšku h kapky než úhel smáčení získaný proložením tečny v bodě, který leží na rozhraní tří fází. Ze znalosti h a d dokážeme vypočítat úhel smáčení θ .



Obr. 10: Pomocné schéma kulové kapky o podobné výšce a průměru podstavy jako měřená

kapka

Z podobností trojúhelníků dostaneme po úpravách vztah:

$$\theta = 2 \cdot \operatorname{arctg} \frac{h}{r} \tag{18}$$

Tento vztah (18) platí i pro úhly smáčení větší jak 90°. Jeho podmínka použitelnosti, je že kapky musí být ve tvaru kulové výseče. [10]

3. DRUHÁ VISKOZITA

Druhá, nebo také objemová viskozita, je poněkud neznámý parametr který se objeví v hydrodynamických rovnicích pro Newtonské tekutiny. Objemová viskozita se stává důležitou pouze pro tlakové účinky, kde je stlačitelnost kapaliny zásadní. Druhá viskozita ovlivňuje například rázové vlny a šíření zvuku ve stlačitelné kapalině. Pro mnoho tekutin není přesně známé, i přes zásadní úlohu v dynamice tekutin při vysokých frekvencích. [16]

Pro objem tekutiny, který se změnil adiabaticky je druhá viskozita ζ popsána:

$$p' - p = -\zeta \nabla \cdot v \tag{19}$$

Kde p' je tlak kapaliny ve zmenšujícím nebo zvětšujícím se objemu, p je tlak za konstantního objemu a $-\nabla \cdot v$ vyjadřuje rychlost komprese.[18]

3.1 Určení koeficientu druhé viskozity

 Heyesova metoda tato metoda je založena na teorii lineární odezvy, v této metodě je kolísání tlaku vyvoláno náhlou, malou a adiabatickou změnou. Druhá viskozita je vyhodnocena provedením MD (molekulární dynamické) simulace. Koeficient druhé viskozity je dán:

$$\zeta = -\frac{V}{\Delta V} \int_{0}^{\infty} \Delta p(t) dt$$
⁽²⁰⁾

Kde $\Delta p(t)$ je definován jako tlakový rozdíl mezi okamžitým tlakem p(t) v čase t po změně objemu a rovnováhy tlaku $p(\infty)$ v čase $t \to \infty$ o objemu $V + \Delta V$, která je $\Delta p(t) = p(t) - p(\infty)$.[18]

• **Green-Kubova formule**, tato formule je součástí fluktuačního disipativního teorému vyvozeného z lineární odezvy. V tomto případě je koeficient druhé viskozity:

$$\zeta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta p(t) \delta p(0) \rangle dt$$
(23)

Kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota. Termodynamická změna $\delta p(t)$ tlaku je dána rozdílem mezi okamžitým tlakem $\delta p(t)$ v čase t a časem průměrného tlaku

p(t). Úhlové závorky $\langle ... \rangle$ vyjadřují mikrokanonický soubor průměrů a $\langle \delta p(t) \delta p(0) \rangle$ označují autokorelaci funkce změny tlaku. V numerických výpočtech je tato autokorelační funkce vyhodnocována z doby vývoje okamžitého tlaku, mikrokanonickou dynamickou molekulární (MD) simulací. [18]

3.2 Navier-Stokesova rovnice pro stlačitelnou tekutinu

Druhá viskozita je jeden z parametrů, který se objeví v rovnici Navier-Stokes pro stlačitelnou tekutinu. Která popisuje proudění stlačitelné Newtonské kapaliny.

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} + \frac{1}{\rho} \nabla p - \nu \nabla^2 \vec{v} - \frac{\zeta}{3\rho} \nabla (\nabla \vec{v}) = \vec{A}$$
(24)

Význam jednotlivých členů:

- $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$ lokální zrychlení,
- $\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}$ konvektivní zrychlení,
- $\frac{1}{\rho} \nabla p$ zrychlení způsobené tlakovými silami,

 $v\nabla^2 \vec{v}$ zrychlení potřebné k překonání viskózního tření tekutiny,

 $\frac{\zeta}{3\rho}\nabla(\nabla \vec{v}) \qquad \text{zrychlení od sil překonávající stlačení,}$

 \vec{A} vnější objemové zrychlení,

$$\nabla$$
 Hamiltonův nabla operátor $\nabla = \frac{\partial}{\partial x_i}$. [19]

4. EXPERIMENT

Cílem experimentu bylo určení smáčivosti povrchu a povrchové energie u třech vzorků. Jednalo se o sklo, teflon a oxid titaničitý (TiO₂) za pomocí šesti testovacích kapalin u kterých jsou známé jejich parametry. Na přístroji SEE Systém se měřil kontaktní úhel kapaliny s povrchem vzorku, pomocí programu SEE Software. V témže programu byla naměřená data zpracována pomocí různých metod.

4.1 SEE Systém

Surface Energy Evaluation Systém (SEE Systém) je zařízení propojené s počítačem, které měří kontaktní úhel a vypočítá povrchovou energii testovaného vzorku. Tento systém je vybaven citlivou videokamerou se 1,3 MPx rozlišením. [15]

Tvar kapky je zaznamenán videokamerou a snímky se promítají v podpůrném programu SEE Software, který umožňuje převést profil kapky na kružnici dvěma způsoby. Profil kapky se může převést na kružnici buď pomocí tří bodů vyznačených na povrchu profilu kapky nebo pomocí aproximace metody nejmenších čtverců. Program následně sám vypočítá a zobrazí kontaktní úhel. Program dále umožňuje výpočet povrchové energie na základě nejčastěji používaných modelů (Neumann, Wu, OWRK, Lifshitz – van der Waals/acid – base,...) včetně stanovení chyby měření. [15]



Obr. 11: Detail přístroje SEE Systém a zkušební vzorek TiO2 s kapkami formamidu

4.2 Testovací kapaliny

Kapaliny vhodné pro měření kontaktního úhlu by měly splňovat některé parametry:

- nesmí reagovat s povrchem
- kapalina nesmí mít větší povrchovou energii než testované povrchy
- musí mít správně definovanou a stabilní povrchovou energii a její parametry
- kapaliny by neměly být toxické
- musí mít vysokou čistotu

Použité kapaliny i s jejich parametry i označení kapalin jsou uvedeny v následné tabulce.

kapalina	označení	γ ^{TOT} [mJ/m²]	γ ^{LW} [mJ/m ²]	γ ^{AB} [mJ/m²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ [_] [mJ/m²]	η [gcm ⁻¹ s ⁻¹]
a-bromonaphthalene	b	44,4	43,4	0	0	0	0,0489
diiodomethane	d	50,8	50,8	0	0	0	0,028
ethylenglycol	е	48	29	19	1,92	47	0,199
formamide	f	58	39	19	2,28	39,6	0,0455
glycerol	g	64	34	30	3,92	57,4	14,9
voda	W	72,8	21,8	51	25,5	25,5	0,01

Tab. 1: povrchová energie, její složky a viskozita zkoušených kapalin

4.3 Provedení měření

Měření bylo provedeno v laboratoři odboru fluidního inženýrství Victora Kaplana za normálních podmínek (atmosférický tlak a teploty t = 20°*C*).

Postup:

- Vzorek byl vždy před novým měřením opláchnut vodou a osušen tlakovým vzduchem, následně byl odmaštěn za pomocí perchloru (tetrachlorethylen). Po odmaštění byl vzorek znovu opláchnut vodou a osušen tlakovým vzduchem. Takto připravený vzorek byl umístěn na měřicí přístroj.
- Mikropipetou byla nabrána kapalina o objemu 1,5 μl a opatrně nanesena na povrch připraveného vzorku. Po zaostření kamery byl pořízen snímek kapky.

- S jednou kapalinou se provedlo 15 nanesení kapek, jež byly vyfoceny. Poté byl povrch očištěn dle bodu 1). Postup byl opakován pro všech šest kapalin. Po získání snímků započalo vyhodnocování měření.
- Profil kapky kapaliny byl převeden na kružnici pomocí metody tří bodů. Dva body se umístily na rozhraní povrch – kapalina a jeden na obrys kapky. Software vyhodnotil smáčecí úhel a data se uložila.
- 5) Ze získaných metod se vypočítala povrchová energie podle vybraných metod (Acid-Base, Owens-Wendt, Acid-Base Regression, Qwens-Wendt Regression, Wu-Equation of State) pro různé kombinace kapalin u více kapalinových metod.
- 6) Získané hodnoty byly zpracovány do tabulek a znázorněny graficky.

4.4 Vlivy na přesnost měření

Je množství parametrů, které mohou ovlivňovat měření – teplota, hustota kapaliny, vlhkost, velikost kapky, čistota kapaliny, kvalita povrchu, příprava povrchu, doba dosažení rovnováhy a další. Musíme definovat standardní podmínky pro měření a vyvarovat se chyb z nedbalosti.

Chyby při měření můžeme rozdělit do dvou skupin:

- a) Náhodné chyby se projevují výkyvem měřených hodnot při opakovaném měření. Velikost výskytu náhodných chyb závisí na míře přesnosti měření.
 - špatné umístění kapky na povrch vzorku
 - chybnou aproximací profilu kapky
 - nehomogenitami na povrchu vzorku
- b) Soustavné chyby se projevují soustavným nárůstem nebo poklesem měřených hodnot. Tyto chyby výrazně ovlivňují měření a jsou těžko zjistitelné.
 - změřením kapky před i po ustavení termodynamické rovnováhy
 - velikost kapky
 - nehomogenita materiálu
 - kontaminací kapalin [15]

4.5 Vliv časové prodlevy mezi umístěním kapky a jejím změřením

Čas, který je nezbytný pro ustálení kapaliny do rovnovážného stavu závisí na vlastnostech kapaliny, zejména na viskozitě. Čím větší viskozita, tím vzrůstá i čas potřebný k dosažení rovnovážného stavu. Pokud se úhel změří příliš brzy, bude jeho hodnota větší než v rovnovážném stavu. Pokud prodleva bude příliš dlouhá, může být naměřená hodnota ovlivněna vypařováním.[15]

4.6 Chybné nahrazení profilu kapky

Snímanou kapku je nutno správně nasvítit tak, aby obrys kapky byl kontrastní vůči okolí, obraz se následně musí zaostřit. U špatně pořízené fotografie může nastat problém nahrazení profilu kapky kružnicí. Zvláště pokud není dobře rozeznatelné rozhraní mezi kapkou, podložkou nebo okolím. U materiálů s velkou povrchovou energií se kapalina rozprostře a nevytvoří jasný přechod mezi kapalinou a podložkou.

4.7 Objem kapky

Youngova rovnice nebere v potaz přítomnost vnějších silových polí jako například gravitační pole. Aby byl vliv gravitačního pole Země co nejvíce eliminován, měla by kapka kapaliny být co nejmenší. [15]

Další vlivy na měření úhlu smáčení byli uvedeni v kapitole 1.3 Vlivy ovlivňující úhel smáčení.

5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Získaná data kontaktních úhlu a povrchových energií byla zapsána do tabulek a graficky zpracována zvlášť pro jednotlivé materiály. Z jednokapalinových metod jsou uvedeny pouze výsledky získané metodou Kwok–Neumann, které jsou velmi podobné výsledkům metody Li-Neumann a pro shodu jsou vybrány jako přesnější než výsledky modelu Wuovy rovnice, kdy hodnoty vycházely vyšší. Graficky jsou hodnoty znázorněny jen pro kontaktní úhly, dvoukapalinovou metodu Owens – Wendt a pro regresi. Ostatní použité metody a výsledky jsou brány v potaz při slovním zhodnocení v závěru.

5.1 Teflon

Kontaktní úhly:

Kapalina	θ [°]
voda	101,45 ± 2,86
glycerol	100,26 ± 1,91
a-bromonaphthalene	68,28 ± 2,68
ethylenglycol	91,96 ± 1,57
formamide	95,58 ± 2,33
diiodomethane	59,59 ± 3,57

Tab. 2: Kontaktní úhly kapalin na teflonu



Graf 1: Kontaktní úhly na teflonu

Povrchové energie:

Teflon	γ	Sg-	Sg+
w - b	22,41	2,61	3,15
w - f	12,20	1,44	2,07
w - d	29,14	4,82	3,14
g -b	21,28	2,12	3,33
g - d	29,65	5,51	4,42
b - e	21,41	2,27	3,57
b - f	21,63	2,47	4,08
e - d	30,54	6,18	4,69
f - d	31,65	7,15	5,53
průměr	24,43		

Owens-Wendt model

Tab. 3: Povrchová energie teflomu získaná za pomocí metody Owens-Wendt model



Graf 2: Povrchová energie teflomu získaná za pomocí metody Owens-Wendt model

Teflon	γ	Sg-	Sg+
w - b - e	27,31	7,17	11,04
w - b - f	26,47	6,7	9,62
w - b - g	24,03	4,87	8,48
w - d - e	39,14	12,34	12,63
w - d - g	33,53	8,65	9,33
w - d - f	38,15	11,83	11,08
půměr	31,44		

Acid-base model

Tab. 4: Povrchová energie teflonu získaná za pomocí metody Acid-base model

Kapalina	γ	Sg-	Sg+
voda	22,05	2,65	2,37
glycerol	17,96	1,77	1,47
a-bromonaphthalene	23,00	1,91	2,45
ethylenglycol	14,42	1,04	1,13
formamide	17,35	1,19	1,75
diiodomethane	31,27	4,04	2,47
průměr	21,01	2,10	1,94

Kwok-Neumann model

Tab. 5: Povrchová energie teflonu získaná za pomocí metody Kwok-Neumann model

Z tabulky vidíme, že povrch teflonu je hydrofobní. Nejlépe povrch smáčí diiodomethene a nejhůře smáčí povrch voda.

Povrchová energie se pohybuje v rozmezí 19 až 42 mJ/m² podle použité metody a kapaliny. Za směrodatné můžeme vzít výsledky metody Owens-Wendt, s přihlédnutím k odchylkám. Hodnota povrchové energie se tedy pohybuje okolo hodnoty 24 mJ/m².

5.2 TiO₂ (vzorek 3)

Kontaktní úhly:

Kapalina	θ [°]
voda	52,51 ± 3,95
glycerol	72,29 ± 3,94
a-bromonaphthalene	32,34 ± 1,76
ethylenglycol	51,43 ± 2,38
formamide	54,57 ± 2,71
diiodomethane	45,67 ± 2,64

Tab. 6: Kontaktní úhly na TiO₂



Graf 3: Kontaktní úhly na TiO₂

Povrchové energie:

Owens-Wendt model				
TiO ₂ (vzorek 3)	γ	Sg-	Sg+	
w - b	55,69	4,78	3,68	
w - f	47,98	6,83	8,25	
w - d	54,64	5,35	4,33	
g -b	39,58	1,64	2,21	
g - d	38,03	2,46	3,17	
b - e	40,17	1,48	1,78	
b - f	41,16	1,71	1,97	
e - d	38,78	2,14	2,62	
f - d	40,02	2,3	2,67	
průměr	44,01			

Tab. 7: Povrchová energie TiO_2 - 3 získaná za pomocí metody Owens-Wendt model



Graf 4: Povrchová energie TiO₂ - 3 získaná za pomocí metody Owens-Wendt model

TiO2 - 3	γ	Sg-	Sg+
w - b - e	55,98	14,06	14,74
w - b - f	43,27	5,19	10,1
w - b - g	53,59	13,56	14,87
w - d - e	51,82	15,18	17,09
w - d - g	50,2	14,64	16,82
w - d - f	39,39	3,78	12,3
půměr	49,04		-

Acid-base model

Tab. 8: Povrchová energie TiO_2 - 3 získaná za pomocí metody Acid-base model

TiO ₂ - 3	γ	Sg-	Sg+
voda	51,84	4,43	3,07
glycerol	33,46	2,71	3,25
a-bromonaphthalene	38,13	0,95	1,00
ethylenglycol	33,17	1,78	2,16
formamide	39,09	1,93	2,10
diiodomethane	37,97	1,56	1,93
průměr	38,94	2,23	2,25

Kwok-Neumann model

Tab. 9: Povrchová energie TiO₂ - 3 získaná za pomocí metody Kwok-Neumann model

Povrch TiO₂ (vzorek 3) je lyofilní. Povrch nejhůře smáčí glycerol, najlépe ho smáčí a-bromonaphthalene.

Hodnotu povrchové energie vezmeme z metody Owens-Wendt, s přihlédnutím k odchylkám. Průměrná hodnota povrchové energie se pohybuje okolo 44 mJ/m².

5.3 Sklo

Kontaktní úhly:

Kapalina	θ [°]
a-bromonaphthalene	$33,35 \pm 3,40$
glycerol	$54,03 \pm 5,21$
ethylene	$27,08 \pm 3,73$
diiodomethane	$48,20 \pm 2,78$
formamide	$17,19 \pm 3,12$
water	$25,78 \pm 3,27$

Tab. 10: Kontaktní úhly na skle



Graf 5: Kontaktní úhly na skle

Sklo	γ	Sg-	Sg+
w-b	70,06	2,53	1,85
w-f	65,78	2	2,03
w-d	68,96	2,51	2,18
g-b	45,44	3,72	4,26
g-d	43,98	3,87	4,87
b-e	45,87	1,96	1,73
b-f	55,45	1,35	1,2
e-d	44,7	1,9	2,09
f-d	55,52	1,4	1,6
průměr	55,08		

Owens-Wendt model

Tab. 11: Povrchová energie skla získaná za pomocí metody Owens-Wendt model



Graf 6: Povrchová energie skla získaná za pomocí metody Owens-Wendt model

Sklo	γ	Sg-	Sg+
w - b - e	45,96	9,44	8,59
w - b - f	55,20	2,05	1,45
w - b - g	41,20	4,97	12,29
w - d - e	39,00	5,72	10,74
w - d - g	35,52	1,41	14,05
w - d - f	55,50	2,06	1,57
průměr	45,40		

Acid-base model

Tab. 12: Povrchová energie skla získaná za pomocí metody Acid-base model

Kapalina	γ	Sg-	Sg+
a-bromonaphthalene	37,74	1,99	1,18
glycerol	43,95	3,21	4,33
ethylene	43,12	1,35	1,58
diiodomethane	36,80	1,97	1,89
formamide	55,51	1,24	1,05
water	66,30	1,68	1,46
průměr	47,24	1,91	1,92

Kwok-Neumann model

Tab. 13: Povrchová energie skla získaná za pomocí metody Kwok-Neumann model

Povrch skla je velmi lyofilní, nejlepší smáčivost má formamid, nejhůře povrch skla smáčí glycerol.

Díky malému úhlu smáčení je vysoká povrchová energie, která se pohybuje okolo hodnoty 55 mJ/m².

5.4 Acid-Base a Owens-Wendt regrese

Owens-Wendt regrese			
Vzorek	γ	Sg-	Sg+
TiO2	41,8	14,15	14,15
sklo	55,96	15,75	15,75
teflon	20,97	5,61	5,61

Tab. 14: Povrchová energie vzorků získaná pomocí Owens-Wendt regrese

Acid-base regrese			
Vzorek	γ	Sg-	Sg+
titan	49,45	5,7	5,7
sklo	41,23	12,58	12,58
teflon	30,01	4,11	4,11

Tab. 14: Povrchová energie vzorků získaná pomocí Acid-Base regrese



Graf 7: Povrchová energie vzorků získaná za pomocí Owens-Wendt regrese a Acid-Base

regrese

6. ZÁVĚR

Ze zkoumaných materiálů má nejlepší smáčivost sklo, kde u většiny zkoumaných kapalin nastalo dobré smáčení ($\theta \le 20^\circ$). Nejhorší smáčivost neboli nesmáčivost nastala u vzorku teflonu, kde kontaktní úhel byl větší jak 90°.

Vzorky, u kterých se kontaktní úhel blíží k 90° vykazují vyšší odchylky chybových hodnot povrchových energií. Povrchová energie je vyhodnocována za pomocí funkce kosinus a ta je v blízkosti 90° strmá a i malá změna velikosti úhlu má za následek výraznou změnu ve výsledné hodnotě. Naopak u smáčivých vzorků se tvar kapky výrazně odchyluje od ideálního kulového tvaru, což také vede k nepřesnostem v měření kontaktního úhlu.

Těmto výsledkům odpovídají také povrchové energie, kdy s rostoucím úhlem smáčení klesá povrchová energie. Tedy nejmenší povrchovou energii mají skoro všechny testované kapaliny na teflonu, a naopak největší povrchovou energii má sklo.

Z použitých měřících metod se jako nejoptimálnější jeví metoda Owens-Wendt. Tříkapalinová metoda Acid-base není příliš vhodná, protože u této metody vycházely hodnoty s velkou chybovou odchylkou. U této metody také závisí na kombinaci vhodně zvolených kapalin. Při vyhodnocování měření byly použity kombinace, které neměly příliš velké chybové odchylky.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting
- [2]<u>http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/</u> <u>9smac1.pdf</u>
- [3] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle
- [5] http://www.ctcap.cz/down/Studiumsmacivostipraskovychanorganickychpigmentu.pdf
- [6] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/rozestirani.html
- [7] www.fp.tul.cz/kch/sedlbauer/kurs9.doc
- [8] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adhezni_prace.html
- [9] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/hystereze_uhlu_smaceni.html
- [10] http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nove/dokumenty/studmaterialy/mint/mit16.pdf
- [11] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html
- [12] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.vyvazovani_desky.html
- [13] http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/hs.pdf
- [14] <u>http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/16-</u> <u>Mereni_kontaktniho_uhlu/Nerovinne.doc</u>
- [15] BURŠÍKOVÁ, V., et al. Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement. Brno : Vydavatelstní MU, 2004. 70 s.
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Volume_viscosity
- [17] http://scienceworld.wolfram.com/physics/BulkViscosity.html
- [18] OKUMURA, Hisashi; YONEZAWA, Fumiko. New expression of the bulk viscosity [online]. Tokyo : ScienceDirect, 2002 [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <www.ScienceDirect.com>.
- [19] http://en.wikipedia.org/wiki/Volume_viscosity

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

f _a , f _b	[-]	relativní zastoupení chemického složení na povrchu měřené tuhé látky
g	$[m/s^2]$	tíhové zrychlení
h	[m]	hloubka proniknutí kapaliny
р	[Pa]	tlak
V	[m/s]	rychlost
Х	[m]	posunutí
D	[m]	průměr kapky kapaliny
F	[N]	síla
L	[m]	obvod
R	[m]	poloměr válcovitých pórů
Sg-	[J/m ²]	kladná odchylka povrchové energie
Sg+	[J/m ²]	záporná odchylka povrchové energie
S_R	[J]	rozestírací koeficient
V	[m ³]	objem kapky kapaliny
\mathbf{W}_{a}	[J]	adhézní práce
\mathbf{W}_{k}	[J]	kohézní práce
β	[-]	koeficient drsnosti povrchu
γ	[J/m ²]	povrchové napětí; povrchová energie
γ^{-}	[J/m ²]	zásaditá část acidobazické povrchové energie
γ^+	[J/m ²]	kyselá část acidobazické povrchové energie
γΑ, γΒ	[J/m ²]	povrchové napětí fází A a B
γ^{AB}	$[J/m^2]$	acidobazická část povrchové energie
γ_{AB}	$[J/m^2]$	povrchová energie mezifází AB
γgs	$[J/m^2]$	povrchová energie na rozhraní plyn – tuhý povrch
γ_L	[J/m ²]	povrchová energie kapaliny
γlg	[J/m ²]	povrchová energie na rozhraní plyn - kapalina
γls	[J/m ²]	povrchová energie na rozhraní kapalina – tuhý povrch
$\gamma^{\rm LW}$	[J/m ²]	disperzní část povrchové energie
	2	

γs	$[J/m^2]$	povrchová energie tuhého povrchu
ζ	[Pa·s]	druhá viskozita
η	[Pa·s]	dynamická viskozita
θ	[°]	úhel smáčení
$\theta_A, \theta_B, \theta_C$	[°]	úhly smáčení pro různé chemické složení povrchu
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota
υ	[Pa·s]	kinematická viskozita