

# Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů

Bc. Ivo Krásný

---

Diplomová práce  
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ivo KRÁSNÝ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Měření kontaktních úhlů smáčení a určování  
povrchové energie plastů**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na téma měření statických a dynamických kontaktních úhlů smáčení a hystereze kontaktních úhlů smáčení vybraných typů syntetických polymerů (např. PE, PP, PVC, PET, PC a pod.). Popište základní přístupy k výpočtu povrchové energie (Kwok, van Oss, atd.).
2. Zpracujte seznam a popis použitých metod a postupů měření. Kontaktní úhly smáčení naměřte jednak metodou sedící kapky (statický kontaktní úhel smáčení), tak také Wilhelmioho metodou (dynamický kontaktní úhel smáčení) při pokojové teplotě cca 23 deg.C.
3. Naměřené údaje zpracujte ve formě tabulek a grafů, v obou případech vypočtete chyby měření. Každé měření opakujte 5 krát.
4. Zpracujte závěry měření.
5. Citujte veškerou použitou literaturu, včetně webovských stránek a patentů.
6. Grafickou úpravu textu proveďte ve smyslu platného předpisu UTB ve Zlíně.
7. Zpracujte seznam zkratk, symbolů, tabulek a grafů.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. S. Maiti: *Analysis and Characterization of Polymers*. Anusandhan Prakashan, Midnapore, (2003).
2. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York, Basel (1997). ISBN 0-8247-9397-8.
3. J. Pouchlý: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT Praha, Praha. Učební texty pro VŠ, (2001). ISBN 80-7080-422-X.
4. P.W. Atkins: *Fyzikální chemie*. Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo (1998). Slovenská technická univerzita v Bratislave, Bratislava (1999). ISBN 0-19-850101-3.
5. L. Lapčík, M. Raab: *Nauka o materiálech II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (2004). Učební texty pro VŠ. ISBN 80-7318-229-7.

Vedoucí diplomové práce:

**prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**  
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce:

**19. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*vedoucí katedry*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
  - beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
  - byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
  - beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
  - beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
  - beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
  - beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.
-

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Bc. Iva Krásného a vedoucího diplomové práce prof. Ing. Lubomíra Lapčíka, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 17. května 2010

.....  
Podpis diplomanta

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá literární rešerší na téma měření kontaktního úhlu smáčení a určování povrchové energie vybraných typů plastů. Studium bylo detailně podrobeno základní vztahy popisující smáčení především tuhých povrchů. Byly popsány experimentální metody stanovení povrchové energie, průmyslové využití kontaktního úhlu smáčení i samotná metodika měření, jak přímými postupy, také nepřímými metodami. Pozornost byla rovněž věnována faktorům, které mohou dané měření ovlivnit a tím způsobit nepřesné a v celkovém kontextu nepoužitelné výsledky. V závěru teoretické části byly zmíněny základní numerické aparáty pro vyhodnocení volné povrchové energie. Experimentální část byla zaměřena na měření statických kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky, vyhodnocení pomocí CCD kamery a příslušného softwaru, pro vzorky PP, PE, PS. Měření dynamického kontaktního úhlu smáčení bylo realizováno pomocí Wilhelmyho destičkové metody. Výsledky měření a možné chyby měření byly diskutovány a zahrnuty do závěru.

Klíčová slova: Smáčivost, kontaktní úhel, povrchová energie, metoda sedící kapky, Wilhelmyho metoda.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with a literature review concerning contact angles measurements and a surface free energy determination of specific types of plastic materials. The basic relations of wetting, especially solids, are discussed in detail. Experimental methods of surface energy determination, application of contact angle measurements in industry and methods of measurements, both by direct and indirect methods are provided in the text. The attention was also given to factors which may affect the measurement and lead to erroneous and inaccurate results. At the end of the theoretical part, the basic mathematical means of free surface energy evaluation are mentioned. The empirical part of the thesis is concerned with static angle measurements of PP, PE and PS samples by means of an equilibrium sessile drop method, evaluated by CCD camera and appropriate software. The dynamic contact angle measurements using Wilhelmy plate method were performed. Results of measurements and potential errors are discussed in conclusions as well.

Keywords: Wetting, contact angle, contact angle, surface energy, Sessile drop technique, Wilhelmy plate method.

## Poděkování

Poděkování patří vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této diplomové práce, za jeho cenné rady a trpělivost při konzultacích. Rád bych také poděkoval Ing. Petru Smolkovi, Ph.D. za odbornou asistenci při praktických měřeních. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při studiu.



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>12</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
<b>1 FÁZOVÁ ROZHRANÍ</b> .....	<b>14</b>
1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA FÁZE, FÁZOVÉHO ROZHRANÍ A SKUPENSTVÍ.....	14
1.1.1 Gibbsovo pravidlo fází.....	15
1.1.1.1 Odvození Gibbsova pravidla fází .....	16
1.2 FÁZOVÁ ROZHRANÍ Z MOLEKULÁRNÍHO HLEDISKA .....	17
1.2.1 Molekula ve fázovém rozhraní.....	17
1.2.2 Energie molekul ve fázovém rozhraní .....	19
1.2.3 Mezimolekulární síly .....	19
<b>2 POVRCHOVÁ A MEZIFÁZOVÁ ENERGIE, POVRCHOVÉ A MEZIFÁZOVÉ NAPĚTÍ</b> .....	<b>22</b>
2.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA.....	22
2.1.1 Povrchová energie pevných látek.....	23
2.1.1.1 Nepřímé metody stanovení povrchové energie pevných látek .....	24
2.1.2 Termodynamika fázového rozhraní .....	25
2.2 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST POVRCHOVÉHO A MEZIFÁZOVÉHO NAPĚTÍ.....	27
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE</b> .....	<b>28</b>
3.1 DEFINICE POVRCHU, POVAHA POVRCHŮ PEVNÝCH LÁTEK .....	28
3.2 POLARITA POVRCHU PEVNÝCH LÁTEK .....	29
3.3 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ .....	30
3.4 KAPKA KAPALINY NA POVRCHU PEVNÉ LÁTKY .....	30
3.5 SMÁČIVOST .....	32
3.5.1 Rozestírací smáčení.....	33
3.5.2 Adhezní smáčení .....	34
3.5.3 Imerzní smáčení .....	34
3.6 PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ.....	34
3.7 METODIKA MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ.....	36
3.7.1 Přímé metody měření .....	36
3.7.1.1 Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce.....	36
3.7.1.2 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilnavé bublině.....	37
3.7.2 Nepřímé metody .....	38
3.7.2.1 Kapilární elevace na svislé destičce .....	38
3.7.2.2 Vyvažování Wilhelmyho destičky.....	40
3.7.2.3 Analýza profilu kapky .....	42
3.7.2.4 Stanovení úhlu smáčení na drsných rovinných površích.....	43
3.7.3 Hystereze kontaktního úhlu smáčení .....	44
3.8 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ .....	45
3.8.1 Vliv nehomogenity povrchu.....	45
3.8.2 Vliv adsorpce .....	47

3.8.3	Rozestírání kapaliny na tuhém povrchu .....	48
<b>4</b>	<b>ZÁKLADNÍ PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE .....</b>	<b>51</b>
4.1	ZISMANOVA TEORIE .....	51
4.2	FOWKESOVA METODA .....	52
4.2.1	Stanovení disperzní složky .....	54
4.2.2	Stanovení polární složky .....	55
4.2.3	Rozšíření Fowkes metody .....	57
4.3	OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE (OWRK) METODA .....	57
4.4	WU TEORIE .....	59
4.4.1	Výběr správného řešení užitím Wu teorie .....	60
4.5	ACIDO-BAZICKÁ (VAN OSS) TEORIE .....	62
4.6	METODA PODLE NEUMANNA, KWOKA, STAVOVÁ ROVNICE .....	65
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ .....</b>	<b>68</b>
5.1	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA POUŽITÉHO MATERIÁLU .....	68
5.1.1	Polyethylen PE .....	68
5.1.2	Polypropylen PP .....	69
5.1.3	Polystyren PS .....	69
5.2	LISOVÁNÍ DESEK .....	70
5.2.1	Podmínky lisování .....	70
<b>6</b>	<b>MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ .....</b>	<b>72</b>
6.1	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	72
6.2	POUŽITÉ KAPALINY .....	74
6.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ METODOU SEDÍCÍ KAPKY .....	74
6.3.1	Surface Energy Evaluation System (See system) .....	75
6.4	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ WILHELMYHO DESTIČKOVOU METODOU .....	76
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY MĚŘENÍ .....</b>	<b>77</b>
7.1	EXPERIMENTÁLNĚ NAMĚŘENÉ HODNOTY KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ METODOU SEDÍCÍ KAPKY .....	77
7.2	EXPERIMENTÁLNĚ NAMĚŘENÉ HODNOTY KONTAKTNÍHO ÚHLU WILHELMYHO METODOU .....	78
7.3	STANOVENÍ POVRCHOVÝCH ENERGIÍ .....	79
7.3.1	Vyhodnocení podle OWRK .....	79
7.3.2	Vyhodnocení podle van Oss .....	85
7.3.3	Vyhodnocení podle Wu .....	86
7.3.4	Vyhodnocení pomocí stavové rovnice .....	88
7.4	STANOVENÍ HARKINSOVA ROZESTÍRACÍHO KOEFICIENTU .....	90
<b>8</b>	<b>DISKUZE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>92</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>94</b>

<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>95</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>102</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>105</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>107</b>
<b>SEZNAM ROVNIC .....</b>	<b>109</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>114</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>115</b>

## ÚVOD

Stav látek může být popsán základním zařazením mezi pevné, kapalné, plynné skupenství a plazma. Interakce mezi pevnou látkou a kapalinou hraje klíčovou roli v porozumění chemických a fyzikálních procesů v mnoha průmyslových odvětvích. Lepení, barvení, čištění a podobné průmyslové technologické procesy jsou závislé na tom, jak kapalina smáčí povrch tuhé látky. V reálném životě homogenní povrch prakticky neexistuje. Většina povrchů je považována za heterogenní, vykazující drsnost, která je způsobena řadou povrchových nečistot, vad materiálu. Smáčivost je tedy vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Může být charakterizována kontaktním úhlem, který svírá tečna k povrchu kapaliny v místě dotyku kapky s povrchem tuhé fáze. Kontaktní úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností třífázového rozhraní pevná látka / kapalina / plyn. Čím je hodnota kontaktního úhlu nižší, tím je smáčení povrchu tuhé látky danou kapalinou lepší. Mezi faktory, které výrazně ovlivňují kontaktní úhel patří schopnost rozestírání kapaliny na povrchu, adsorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky. Nutné je také zmínit děje, k nimž může docházet mezi tuhou látkou a kapalinou např.: chemická reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, popř. botnání tuhé látky atd.. Měření kontaktního úhlu je v průmyslu velmi využívaná technika pro svoji finanční nenáročnost, poměrně velkou rychlost, jistou přesnost a citlivost. S využitím přímého měření kontaktního úhlu smáčení můžeme stanovit volnou povrchovou energii zvolených tuhých materiálů, protože doposud není známá žádná universální přímá metoda pro její stanovení. Existují různé numerické modely pro stanovení povrchové energie tuhé látky z naměřených kontaktních úhlů kapalin (o známém povrchovém napětí), např.: Zismanův model, Fowkesův model, OWRK model, Kwok-Neumann model, teorie podle Wu. Medicínský, farmaceutický a kosmetický průmysl se také částečně opírá o data naměřená pomocí kontaktního úhlu. Biokompatibilita je důležitou otázkou v medicínské a stomatologické sféře. Povrchově upravené biomateriály jsou použity v disponibilních kontaktních čočkách, katech, stomatologických protézách a implantátech. Účinnost čistících roztoků kontaktních čoček může být zlepšena pomocí optimalizace volné povrchové energie čoček a roztoku. Na druhé straně užití specifické úpravy povrchu může mít značný vliv na rozložení a rozpouštění farmaceutických přípravků. Rovněž užitečné aplikace v zemědělství. Povrchové napětí pesticidů a hnojiv přímo ovlivňuje jejich rozšiřování, rozprostření na listy rostlin či v půdě, což má vliv na environmentální znečišťování.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ

## 1.1 Základní charakteristika fáze, fázového rozhraní a skupenství

Využití jevů na fázovém rozhraní sahá hluboko do historie. Staré egyptské malby ukazují, jak otroci mažou obrovské kameny, aby se zmenšilo tření a usnadnilo jejich posouvání při stavbě pyramid. Již odedávna se používalo aktivní uhlí k čištění vín, vody, olejů apod. [1]. Díky vysokému povrchovému napětí vody se mohou některé druhy hmyzu elegantně pohybovat po vodní hladině, ale přidáme-li do vody povrchově aktivní látku (např. prostředek na mytí nádobí), potopí se. A podobných příkladů je možno v přírodě najít celou řadu. Fáze je část termodynamické soustavy, která je fyzikálně i chemicky homogenní a od ostatní části soustavy je oddělena ostrým fázovým rozhraním za předpokladu, že nepůsobí vnější síly. Příkladem je voda v uzavřené láhvi tvoří jednu fázi, její hladina tvoří ostré rozhraní se vzduchem, který je v láhvi uzavřen. Z makroskopického hlediska fázovým rozhraním rozumíme oblast, ve které se jedna nebo více vlastností systému mění skokem. Z mikroskopického, molekulárního hlediska mají fázová rozhraní určitou tloušťku - minimálně jeden, ale většinou několik molekulárních průměrů - a tedy i určitý objem. Vlastnosti fázového rozhraní, jsou ovlivňovány vlastnostmi obou stýkajících se fází. Jinými slovy - fází nazýváme určitou oblast objemu zkoumaného systému, ve které jsou jeho vlastnosti konstantní, nebo se spojitě mění v prostoru. Pokud se systém takto chová v celém svém objemu, nazýváme jej homogenním systémem. Pokud systém obsahuje více fází, nazýváme jej heterogenním systémem [1], [2], [3].

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

- rozhraní kapalina/plyn (l/g),
  - rozhraní kapalina/kapalina (l/l),
- } rozhraní mobilní
- rozhraní pevná látka/plyn (s/g),
  - rozhraní pevná látka/kapalina (s/l),
  - rozhraní pevná látka/pevná látka (s/s).

Různé typy rozhraní mají některé společné vlastnosti; v řadě vlastností se však podstatně liší. Hlavní rozdíly spočívají v charakteru povrchu **kapaliny** a povrchu **pevné látky** [1].

Skupenství, též skupenství látky, je základní charakteristika stavu látky související se stupněm uspořádanosti částic (molekul, atomů, iontů). Skupenství látky závisí na vztahu mezi kinetickou energií částic a energií jejich vzájemného působení [2].

Rozlišujeme skupenství:

- plynné,
- kapalné,
- pevné,
- plazma.

Při změně skupenství látka přijímá nebo odevzdává okolí skupenské teplo. Známe tyto změny skupenství:

- tání a tuhnutí,
- vypařování, var a kondenzace,
- sublimace a desublimace [2].

### 1.1.1 Gibbsovo pravidlo fází

Nazýváno též Gibbsův zákon fází, nebo Gibbsovo fázové pravidlo je kritérium, které platí pro termodynamickou rovnováhu fází ve vícefázové soustavě.

Je vyjádřeno vztahem:

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

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

$f$  je počet fází,  $s$  je počet nezávislých složek v rovnovážné heterogenní soustavě, na kterou z vnějších faktorů působí jen tlak a teplota. Složkami soustavy rozumíme chemicky čisté

látky, z nichž lze danou soustavu fází složit. Např. soustava složená z vody a její syté páry je jednosložková soustava o dvou fázích [2].

Jestliže jeden z parametrů je konstantní, např. tlak, pak  $v = s - f + 1$ .

Podle počtu stupňů volnosti  $v$ , tj. počtu nezávisle proměnných intenzivních veličin určujících rovnovážný stav soustavy, rozeznáváme soustavu:

- invariantní  $v = 0$ ,
- univariantní (monovariantní)  $v = 1$ ,
- bivariantní  $v = 2$ , atd. [4].

### 1.1.1.1 Odvození Gibbsova pravidla fází

Uvažujme systém s  $n$  složkami v  $r$  fázích. Každé fázi  $m$  odpovídá teplota  $T$ , tlak  $p$  a  $n$  chemických potenciálů  $\mu_{m,j}$ , kde  $j = 1, 2, \dots$ . Počet částic  $j$ -té složky ve fázi  $m$  je  $N_{m,j}$ .

Gibbsův potenciál fáze  $m$  je :

$$G_m(p, T, N_{m,1}, \dots, N_{m,n}) = \sum_{j=1}^n \mu_{m,j} N_{m,j} \quad (2)$$

Protože Gibbsův potenciál musí být homogenní funkcí prvního řádu proměnných  $N_{m,j}$ , musí být chemické potenciály  $\mu_{m,j}$  funkcemi teploty  $T$ , tlaku  $p$  a koncentrací definovaných např.  $c_{m,j} = N_{m,j} / N_{m,n}$  a chemické potenciály jsou tedy funkcemi  $n + 1$  proměnných



$$\mu_{m,j} = \mu_{m,j}(T, p, c_{m,1}, c_{m,2}, \dots, c_{m,n-1}), m = 1, 2, \dots, r.$$

(3)

Dohromady je tedy soustava popsána  $2+r(n-1)$  proměnnými. Protože v termodynamické rovnováze jsou chemické potenciály každé složky stejné v každé fázi, platí:

$$\begin{aligned} \mu_{1,1} &= \mu_{2,1} = \dots \mu_{r,1}, \\ \mu_{1,2} &= \mu_{2,2} = \dots \mu_{r,2}, \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \mu_{1,n} &= \mu_{2,n} = \dots \mu_{r,n}, \end{aligned} \tag{4}$$

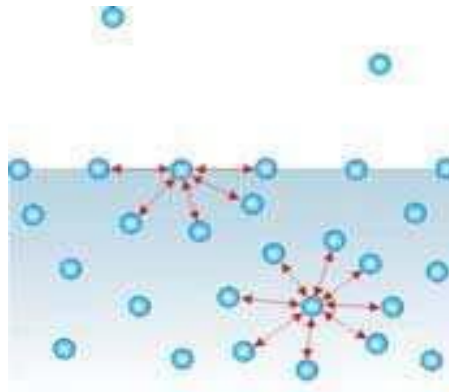
což představuje  $n(r-1)$  nezávislých rovnic. Z celkového počtu proměnných tedy zbývá  $2+r(n-1)-n(r-1) = 2+n-r$  nezávislých proměnných. Tento vztah je označován jako Gibbsovo fázové pravidlo, též Gibbsův zákon fází [5].

## 1.2 Fázová rozhraní z molekulárního hlediska

Makroskopické vlastnosti a chování látek (např. výparné teplo, neideální chování a kondenzace plynů) i jevy na fázových rozhraních (mezifázové napětí, smáčení a rozestírání, adheze a koheze atd.) jsou do větší či menší míry ovlivňovány silami, které mají původ v meziatomárních nebo mezimolekulárních interakcích [1].

### 1.2.1 Molekula ve fázovém rozhraní

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



Obrázek 1 : Molekula v povrchu,  
i v objemové fázi [1].

Za předpokladu, že mezi částicemi působí Londonovy síly a že vzájemné působení mezi všemi páry částic je aditivní, může být energie molekuly v objemové fázi vyjádřena integrálem :

$$u_{objem} = - \int_r^{\infty} v \frac{C}{r^6} 4\pi r^2 dr = - \frac{4}{3} \frac{v\pi C}{r^3}. \quad (5)$$

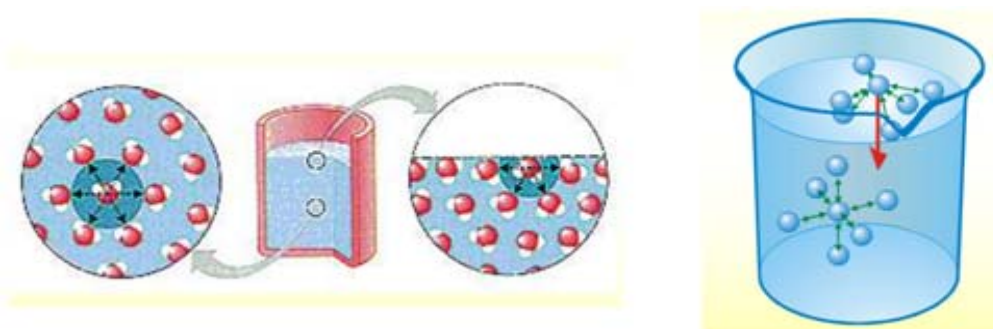
kde  $v$  je počet částic v jednotce objemu kapalně fáze,  $C$  Londonova konstanta pro disperzní interakce mezi molekulami kapaliny [1].

Pro molekulu v rovině povrchu (obr.1) obdobně dostaneme:

$$u_{povrch} = - \int_r^{\infty} v \frac{C}{r^6} 2\pi r^2 dr = - \frac{2}{3} \frac{v\pi C}{r^3}. \quad (6)$$

Odečtením vztahů (5) a (6) zjistíme, že energie molekuly v povrchové vrstvě je větší než energie molekuly v objemové fázi. Je zřejmé, že při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její energie a že pro vytvoření nového povrchu je tedy za potřebí dodat určitou práci [1].

### 1.2.2 Energie molekul ve fázovém rozhraní



Obrázek 2 : Demonstrace molekul v objemové fázi a ve fázovém rozhraní [6].

Energie molekul ve fázovém rozhraní je odlišná od molekul v objemové fázi. Při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její potenciální energie. Pro vytvoření nového povrchu je nutno dodat určitou práci. Uvažujme např. homogenní kapalinu v rovnováze se svou parou (obr.2). Síly působící na individuální molekulu uvnitř kapaliny se navzájem kompenzují. Molekula u povrchu kapaliny je však vystavena pouze silovému působení molekul, které s ní sousedí ze strany kapalně fáze (za nízkých tlaků jsou síly působící ze strany plynné fáze vzhledem k silám působícím ze strany fáze kapalně zanedbatelné). Výslednicí těchto sil je tah do nitra kapaliny. Podobně je tomu i u ostatních typů fázových rozhraní [6], [7].

### 1.2.3 Mezimolekulární síly

Mezimolekulární soudržné síly, které působí mezi molekulami složenými z kovalentně vázaných atomů se označují jako sekundární vazby. Na rozdíl od vazeb primárních ( iontová, kovalentní, kovová, koordinační) jsou tyto vazby nevysytitelné. Povaha mezimolekulárních sil je dnes dobře známa, jejich kvantitativní účinek ve hmotě polymeru je však jen obtížně vyhodnotitelný [8], [9].

Co je tedy zdrojem přitažlivého efektu mezi molekulami? Zdrojem přitahování u slabých interakcí mohou být pouze elektrické a magnetické vlastnosti subsystému. V molekulách, v nichž jsou atomy vázány kovalentními vazbami, jsou elektrické náboje rozloženy velice nerovnoměrně. Nositeli těchto nábojů jsou atomová jádra a elek-

trony. Zatímco atomová jádra lze celkem korektně popsat jako bodové náboje, pro elektrony takový popis obvykle nemá smysl: elektrony jsou rozloženy spojitě a většinou výrazně nerovnoměrně v oblasti skeletu atomových jader. Nerovnoměrné rozložení nábojů v molekule představuje to, co bývá označováno jako elektrický multipól: jde o dipól, kvadrupól, oktapól atd...

Elektronový dipólový moment je definován výrazem :

$$\mu = qr \quad (7)$$

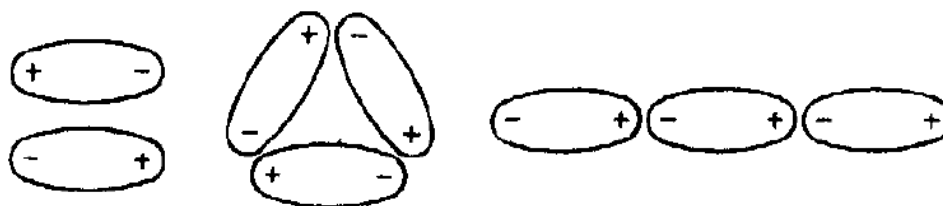
$q$  je velikost náboje na jednom z pólů a  $r$  je vektorová vzdálenost pólů [10].

Rozlišujeme následující druhy mezimolekulárních sil zahrnovány rovněž pod pojem síly van der Waalsovy:

- **Disperzní**, neboli *Londonovy síly* – jsou vyvolány nepatrnou polarizací (polarizovatelnost je snadnost s jakou probíhá posunutí náboje), kterou způsobuje pohyb elektronů. V daném okamžiku představují atomární dipólmoment (elektron-jádro), který rychle v čase mění směr. Vytváří kolem sebe elektromagnetické pole, přes které interagují se sousedem – vytvářejí přitažlivou disperzní sílu. To znamená, pokud se k molekule s proměnným dipólem přiblíží jiná molekula, dochází v ní k indukci dalšího dipólu. Tento jev se nazývá **Londonův efekt**. Závisí na polarizovatelnosti molekuly.

Vyskytují se u všech druhů molekul, kde způsobují jejich soudržnost a jsou jedinými u látek nepolárních. Jen málo závisí na teplotě [11].

- **Dipólové**, (*Coulombické*) síly – pochází od elektronového páru kovalentní vazby, jehož těžiště se posouvá k elektronegativnějšímu atomu. Vzniká tím permanentní dipól s elektrickým dipól momentem. Celkový dipólový moment víceatomové molekuly je dán vektorovým součtem dílčích dipólových momentů. Tyto dipóly mají tendenci se vůči sobě navzájem orientovat (tato orientace se nazývá **Keesonův efekt**) a interagovat, však tuto orientaci narušuje tepelný pohyb. Proto koheze způsobená permanentními dipóly se zmenšuje se zvyšující se teplotou.



Obrázek 3: Tři příklady orientační interakce permanentních dipólů [30].

• **Indukované síly** – vznikají působením permanentního dipólu na jinou molekulu, ve které dochází k deformaci elektronového obalu a tím ke vzniku indukovaného dipólového momentu. Pokud má molekula svůj permanentní dipólový moment, pak se oba momenty vektorově sčítají. Indukované dipóly mezi sebou vykazují interakci, což přispívá k zesílení soudržných sil, což se nazývá **Debyeův efekt**. Velikost indukčních sil závisí na velikosti permanentních dipólů a na polarizovatelnosti molekuly. Indukční síly se dělí na :

- 1, dipól-dipólové - mezi permanentními dipóly,
- 2, dipól-molekulové - mezi permanentním dipólem a nepolární částicí [11].

Druhým druhem po van der Walsových mezimolekulárních silách jsou vazby **vodíkovým můstkem**. Je to nejsilnější sekundární vazba, tvořící v podstatě přechod mezi vazbami primárními a sekundárními. Vzniká, když je H atom současně sdílen dvěma silně elektronegativními atomy. Vyskytuje se u určitých typů polárních polymerů.

Energie potřebná k překonání mezimolekulárních sil se nazývá **kohezní** [8], [9], [10].

## 2 POVRCHOVÁ A MEZIFÁZOVÁ ENERGIE, POVRCHOVÉ A MEZIFÁZOVÉ NAPĚTÍ

### 2.1 Základní charakteristika

Jak již bylo úvodem řečeno, je-li v systému obsaženo více fází, je oblast, kde se stýkají dvě fáze nazývána fázové rozhraní. Toto rozhraní je charakterizováno svou plochou a u zakřivených rozhraní též křivostí povrchu. Pokud je plocha fázového rozhraní relativně malá, lze její vliv na celkové chování systému zpravidla zanedbat. Při větším fázovém rozhraní je však nutno její vlastnosti do celkového popisu systému zahrnout [3].

Atomy a molekuly, které se nachází v povrchové vrstvě se v porovnání s molekulami v objemové fázi nacházejí v odlišném prostředí. Ve vnitřní - objemové fázi je molekula obvykle rovnoměrně přitahována molekulami sousedními všemi směry (obrázek 2.). Výslednice sil je nulová. Povrchové molekuly, které podléhají intermolekulární přitažlivosti pouze z jedné strany, mají tendenci povrchovou oblast opouštět a vracet se zpět do objemové fáze. Povrch kapaliny se chová jako pružná blána. Fyzikální veličina, která popisuje vlastnosti povrchové blány, se nazývá **povrchové napětí**  $\gamma$ , protože povrchová vrstva se snaží stáhnout na nejmenší velikost - je v ní tedy napětí - povrchové. Čím je povrchové napětí kapaliny větší, tím snáze se na jejím povrchu mohou udržet různá tělesa. Jakékoliv zvětšení plochy fázového rozhraní, vytvoření nového povrchu, je spojeno s převodem molekul z objemové fáze do fázového rozhraní, což je spojeno s nutností vykonat práci:

$$dW^{\text{rozhr.}} = \gamma \cdot dA \quad (8)$$

kde  $dW^{\text{rozhr.}}$  je elementární práce, úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a tedy ploše nově vzniklého fázového rozhraní  $dA$  [3], [7], [12], [13], [14]. Konstanta úměrnosti  $\gamma$  má význam izotermické vratné práce potřebné k jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní. Je označována termínem **povrchová energie** v případě rozhraní tuhá látka/plyn. V případě mobilního rozhraní kapalina/plyn nebo kapalina/kapalina jde o **mezifázovou energii**. Zjednodušeně řečeno - povrchová energie je energie potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny o jednotkovou plochu [7].

Při popisu jevů na mobilních fázových rozhraních se častěji než mezifázové energie používá pojmu **mezifázové** (povrchové) **napětí**, které je definováno jako tečná síla, působící ve směru povrchu na jednotku délky. U kapalin se obě veličiny, mezifázová (povrchová) energie i mezifázové (povrchové) napětí, shodují jak rozměrově ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ), tak číselně [14].

### 2.1.1 Povrchová energie pevných látek

Pevnou látku můžeme charakterizovat jako hmotu, která je tuhá a odolává působení napětí. Účinkem vnější síly se elasticky deformuje. Její tvar je dán více předchozími historiemi než povrchovými silami jako u kapalin [15].

Pevná látka obvykle nemůže zaujmout tvar o nejmenším povrchu, protože za běžných teplot jsou atomy pevných látek relativně nepohyblivé a jen vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Existence povrchové energie se projevuje při rozměňování tuhých látek (např. mletím, štípáním apod.), kdy dochází ke zvětšování povrchu tuhých látek. Jak známo, je na tento pochod nutno vynaložit mechanickou práci. U pevných látek však proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích:

- 1, *Vznik nového povrchu rozdělením materiálu* (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi.

- 2, *Poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh.*

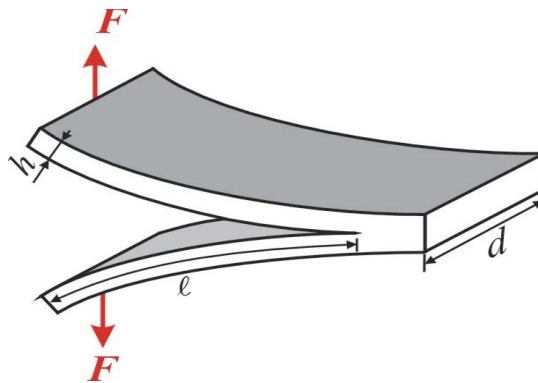
U pevných látek na rozdíl od kapalin probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu, takže rovnovážná hodnota povrchové energie se může ustavovat velmi dlouho [1], [7].

V současné době neexistují *žádné universální přímé*, spolehlivé metody pro určení povrchové energie či povrchového napětí pevných látek. Avšak bylo objeveno množství nepřímých empirických metod založených na měření kontaktního úhlu. S těmito přístupy se seznámíme v kapitole 3 a 4. Volba vhodného postupu závisí na typu měřeného materiálu i okolních podmínkách [12].

### 2.1.1.1 Nepřímé metody stanovení povrchové energie pevných látek

- stanovení z úhlu smáčení (viz kap.3),
- odhad z povrchové energie kapaliny - pevné látky v blízkosti bodu tání mají o 10 až 20% vyšší povrchovou energii než látky v kapalném stavu - přibližně v poměru sublimačního a výparného tepla, pak extrapolace odhadnuté hodnoty z teploty tání na jinou teplotu (Eötvösova rovnice).
- experimentální stanovení - metoda štěpení podle rovin štěpitelnosti :

Pro křehké pevné látky, zvláště monokrystaly s dobrou štěpitelností (např. slída). Měří se síla, potřebná na to, aby se trhlinka, dříve vytvořená v pevné látce, začala rozevírat (obr.4) - závisí na délce trhliny, tloušťce, šířce vzorku a na povrchové energii [15].



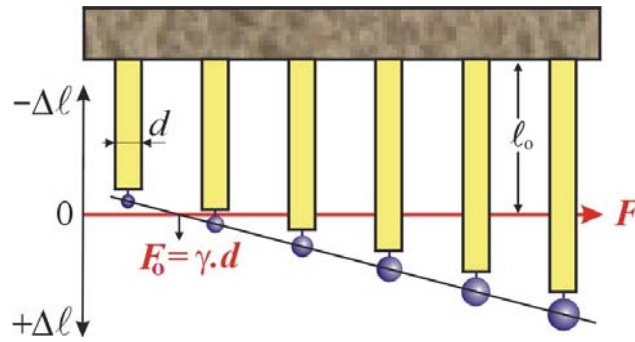
Obrázek 4: Princip stanovení povrchové energie tuhé látky metodou štěpení [16].

– metoda nulového tečení :

Založená na určení síly, které je zapotřebí ke kompenzaci kontrakce materiálu účinkem povrchových sil. Je vhodná pro plastické materiály. Na tenké proužky šířky  $d$ , zhotovené z měřeného materiálu, jsou zavěšena závažíčka různé hmotnosti. Po vytemperování na teplotu o něco nižší než teplota tání je změřena změna délky jednotlivých vzorků,  $\Delta l$ . V závislosti na tíži závažíčka  $F$  se vzorky prodlouží nebo se účinkem povrchových sil zkrátí. Průsečík závislosti  $\Delta l$  na  $F$  s osou souřadnic („nulové tečení“) odpovídá rovnosti povrchových sil a tíže; pak platí [17] :

$$F_o = \gamma \cdot d$$





Obrázek 5: Princip stanovení povrchové energie tuhé látky metodou nulového tečení [16].

### 2.1.2 Termodynamika fázového rozhraní

Pro systémy, u nichž plocha fázového rozhraní není zanedbatelná, je třeba ve všech termodynamických vztazích uvažovat kromě objemové práce také práci mezifázovou :

$$dW = dW_{obj} + dW^{rozhr.} = -pdV + \gamma.dA \quad (10)$$

Pro uzavřené systémy, které s okolím vyměňují nejen objemovou práci ( $W_{obj}$ ), ale i práci spojenou se změnou velikosti plochy fázového rozhraní ( $W^{rozhr.}$ ), je tedy celková práce dána součtem obou prací [7], [18].

První věta termodynamická má pak pro uzavřené jednosložkové systémy tvar:

$$dU = dQ + dW_{obj} + dW^{rozhr.} = dQ - pdV + \gamma.dA \quad (11)$$

a pro spojené formulace I. a II. věty termodynamické platí:

$$dU = TdS - pdV + \gamma.dA \quad (12)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma.dA \quad (13)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma.dA \quad (14)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma.dA \quad (15)$$

Ze spojených formulací plyne termodynamická definice mezifázové energie (mezifázového napětí):

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V,S} \quad (16)$$

Mezifázová energie je tedy rovna Gibbsově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní při dějích izobaricko-izotermických, Helmholtzově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní při dějích izochoricko-izotermických. Děje za konstantní entropie se běžně nevyskytují.

Při změně velikosti plochy fázového rozhraní se vyměňuje nejen práce, ale také teplo. Při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní je součet práce  $\gamma$  a tepla  $Q^{\text{rozhr.}}$  roven celkové mezifázové energii  $\sigma$ , která je za konstantní teploty a objemu rovna změně vnitřní energie, za konstantní teploty a tlaku rovna změně entalpie, způsobené jednotkovou změnou plochy fázového rozhraní. Obě veličiny mají prakticky stejnou hodnotu a ze spojených formulací I. a II. věty pro ně dostaneme:

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} \cong \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p} = T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T + \gamma = Q_T^{\text{rozhr.}} + \gamma \quad (17)$$

Diferenciální kvocient, který má význam změny entropie při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní, lze vyjádřit z rovnice (14) nebo (15) pomocí Cauchyho podmínky měřitelnou veličinou – teplotní závislostí mezifázové energie:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A \quad (18)$$

a pro teplo vyměněné při jednotkové vratné změně plochy fázového rozhraní dostaneme [18] :

$$Q_T^{\text{rozhr.}} = -T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A \quad (19)$$

## 2.2 Teplotní závislost povrchového a mezifázového napětí

Povrchové napětí kapaliny, která je v rovnováze se svou parou, zpravidla klesá s teplotou a v kritickém bodě je nulové. Eötvös a později Ramsay-Shields zjistili, že ve velmi širokém teplotním intervalu (až téměř ke kritické teplotě) platí empirický vztah:

$$\frac{d}{dT} = [\gamma(V_m^{(l)})^{2/3}] = konst. \quad (20)$$

Ten lze přepsat do formy Ramsayovy-Shieldsovy rovnice:

$$\gamma(V_m^{(l)})^{2/3} = k(T_c - T - \delta) \quad (21)$$

kde  $\gamma(V_m^{(l)})$  je molární objem nasycené kapaliny při teplotě  $T$ ,  $T_c$  je kritická teplota látky,  $k$ ,  $\delta$  jsou empirické konstanty, které pro neasociované kapaliny mají hodnoty  $k = 2,12$  (mN/ m)( cm<sup>3</sup>/ mol)<sup>2/3</sup>,  $\delta = 6$ K. Vztah (21) neplatí pro látky jako je voda, alkoholy, organické kyseliny a pod.

Jiný empirický vztah mezi teplotou a povrchovým napětím objevil MacLeod:

$$[P] = \frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{\rho^{(l)} - \rho^{(g)}} \quad (22)$$

kde  $M$  je molární hmotnost,  $\rho^{(l)}$  a  $\rho^{(g)}$  jsou hustoty nasycené kapaliny a nasycené páry (při nízkých teplotách můžeme pochopitelně hustotu plynné fáze oproti kapalně zanedbat). Veličina  $[P]$  se nazývá *parachor*, prakticky nezávisí na teplotě a lze ji odhadnout na základě atomových a strukturních příspěvků. Známe-li tedy závislost hustoty na teplotě, můžeme tak odhadnout i teplotní závislost povrchového napětí [3].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

#### 3.1 Definice povrchu, povaha povrchů pevných látek

Povrch je interakční oblast pro jakoukoliv komunikaci látky s okolním prostředím. Pro pevnou látku se hodí definice odvozená od uspořádání molekul v látce, vedoucí ke

dvěma závěrům: 1, *povrch* představuje poslední atomární rovinu,

2, *okraj* (povrchová oblast, povrch) je ta část látky, která se liší od objemu svým uspořádáním, nebo složením (může mít jinou stechiometrii, nebo obsahovat nečistoty získaná adsorpcí, nebo difúzí z objemu) [19].

Pevná látka je více či méně tuhé těleso, jehož povrch je charakterizován volnou energií povrchu. Vzhledem k větší či menší plasticitě, změny tvaru povrchů těles považovaných za pevné látky se řídí stejnými zákony jako změny tvarů povrchů kapalin pouze s tím rozdílem, že tyto změny bývají velmi pomalé a závisí na druhu látky a na teplotě. Změny tvaru jsou umožněny:

1, *výměnou částic mezi povrchem a parami látky,*

2, *povrchovou a objemovou pohyblivostí částic, tvořících pevnou látku* [20].

Povrch objektu určuje jeho vzhled a tvoří rozhraní mezi dvěma fázemi. S rozvojem technologických procesů, se zaváděním nových výrobních technik a měřicích zařízení, představuje oblast struktury povrchu širokou oblast zájmů, která zahrnuje nejen povrch, ale celou povrchovou vrstvu. Narůstající význam mají charakteristiky povrchu v rozmezí nanometrů. Funkční vlastnosti povrchu nejsou závislé jen na vnější vrstvě, která tvoří rozhraní, ale také na oblasti směřující pod povrch. Využití charakteristik povrchu směrem do hloubky materiálu je jistým stupněm klasifikace povrchu, kterému odpovídá i rozdělení oblastí povrchu (tab.1) [21].

Oblast	Rozměr	Funkční ovlivnění
HORNÍ NANOVRSTVA	0,1 nm	Adsorbce, chemická reaktivita
TENKÝ FILM OXIDACE	0,1 ÷ 100nm	Odrazivost, tření, koroze, tepelná vodivost
VNĚJŠÍ POVRCH. VRSTVA	0,1 ÷ 10 µm	Deformace struktury
CELKOVÁ VRSTVA	> 100 µm	Adheze, nátěry

Tabulka 1: Oblasti povrchu [21].

### 3.2 Polarita povrchu pevných látek

Polární povrchy jsou například dřevo, papír, a jiné deriváty celulózy, mírně povrchově oxidované kovy, přírodní textilie, ale i sklo a další. Naopak nepolární povrchy jsou mnohé plasty, vosk a syntetické textilie. Polarita povrchu látek je příčinou vzniku již zmiňované povrchové energie, kterou vyjadřujeme pomocí povrchového napětí. Čím vyšší hodnota povrchového napětí tím je pevný povrch nebo kapalina polárnější. V tabulce jsou uvedeny některé příklady polárních a nepolárních pevných látek.

POLÁRNÍ		NEPOLÁRNÍ	
MATERÁL	POVRCHOVÉ NAPĚTÍ (mN/m)	MATERIÁL	POVRCHOVÉ NAPĚTÍ (mN/m)
celulóza	70	PE	24-29
železo	60	PP	28-34
pvc	40-45	silikon	<20

Tabulka 2: Příklady polárních a nepolárních pevných látek [22].

Problematika polárnosti látek se řeší například u lepení některých plastů. Špatně se lepí nepolární materiály jako jsou polymery (PE,PP,ABS silikon, PTFE). Aby je bylo možné lepit, je nutné před lepením jejich povrch upravit tak, aby se stal polárnějším a aby se na něm vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny. Proto se například PE a PP před lepením povrchově oxidují [22].

### 3.3 Kontaktní úhel smáčení

Kontaktní úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Tato metoda je citlivá na chemickou stavbu svrchní vrstvy molekul a je relativně jednoduchou, levnou a rozšířenou technikou pro charakteristiku polymerních povrchů, jako nástroj k výpočtu povrchové energie polymerů. Měření může být často zkresleno vlivem nehomogenity povrchu. Přesvědčivé výsledky mohou být získány pouze spolu s dalšími technikami analýzy pevného povrchu jako je fotoelektronová spektroskopie (XPS) a hmotnostní spektroskopie sekundární iontů (SIMS) [12], [23].

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

- 1, mezi *tuhou* a *kapalnou fází* ( $\gamma_{sl}$ ),
- 2, mezi *tuhou* a *plynou fází* ( $\gamma_{sg}$ ),
- 3, mezi *kapalnou* a *plynou fází* ( $\gamma_{lg}$ ) [24].

System sestávající ze tří fází se uspořádá tak, aby součet energií všech fázových rozhraní a potenciálních energií všech fází byl minimální:

$$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} + \sum dEp = 0 \quad (23)$$

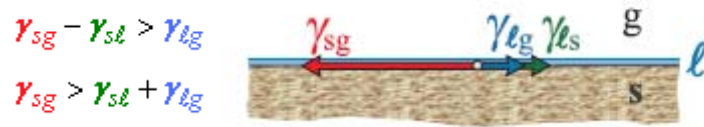
kde  $A_{ij}$  jsou plochy fázových rozhraní,  $\gamma_{ij}$  - mezifázové energie  $\sum Ep$  - součet potenciálních energií všech fází. Kde je možno zanedbat vliv gravitace [24] :

$$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} = 0 \quad (24)$$

### 3.4 Kapka kapaliny na povrchu pevné látky

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

1. Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina,  $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ , kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy (obr.6). Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka-kapalina a kapalina-plyn (každé z nich o stejné ploše jako původní rozhraní) a výsledná energie systému je nižší [1], [7].



Obrázek 6: Rozestírání [7].

Mezním případem je situace, kdy  $\theta=0$ ,  $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$  se nazývá **dokonalé smáčení** [1].

2. Jestliže naopak platí  $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$  k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný tzv. **kontaktním úhlem smáčení** – úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení. Velikost kontaktního úhlu je dána rovnovážnou podmínkou, známou jako **Youngova rovnice**: součet vektorů mezifázových napětí je nulový [1], [7].

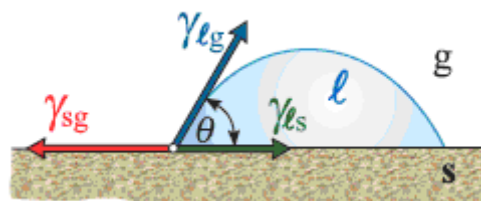
$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (25)$$

Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice plyne:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (26)$$

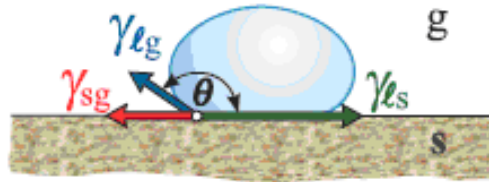
Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které tuhý povrch:

1, **smáčeji**, tj. vytvářejí ostrý úhel smáčení,  $0 < \theta < 90^\circ$  ( $0 < \cos \theta < 1$ ), jak ukazuje obr.(7) V tomto případě je  $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$ .



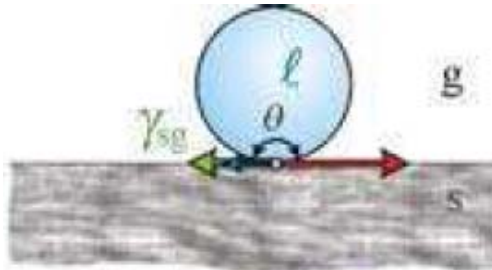
Obrázek 7: Dobré smáčení [7].

2, **nesmáčeji**, tj. vytvářejí tupý úhel smáčení,  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  ( $0 > \cos \theta > -1$ ), jak ukazuje obr.(8) V tomto případě je  $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$ .



Obrázek 8: Špatné smáčení (nesmáčení) [7].

Mezním případem je situace, kdy  $\theta=180^\circ$ ,  $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$  se nazývá **dokonalé nesmáčení** obr.(9) [1].



Obrázek 9: Dokonalé nesmáčení [1].

Povrchy smáčené kapalinami se nazývají **lyofilní**, (z řeckého lyos = kapalina, filo = miluji). V případě vody **hydrofilní**. Povrchy nesmáčené kapalinami **lyofobní** (fobo = nenávidím). V případě vody **hydrofobní** [7].

### 3.5 Smáčivost

Smáčivost můžeme charakterizovat jako vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Smáčivost povrchů můžeme studovat pomocí statických a dynamických metod na aparatuře umožňující zobrazení a měření kontaktního úhlu na rozhraní [26]. V následujících odstavcích se zaměříme na smáčení, při němž je plyn, obvykle vzduch, na povrchu pevné látky nahrazován kapalinou. Rozlišují se tři typy smáčení:

- 1, *rozestírací smáčení (spreading wetting)*,
- 2, *adhezní smáčení (adhesional wetting)*,
- 3, *imerzní smáčení (immersional wetting)*,



### 3.5.1 Rozestírací smáčení

Při tomto smáčení dochází k šíření kapaliny, která je již v kontaktu s pevnou látkou. Důsledkem toho se zvětšuje oblast styku pevné látky - kapaliny, kapaliny - plynu. Naopak oblast pevná látka - plyn se zmenšuje. Rozestírací koeficient  $S$ , je definován výrazem:

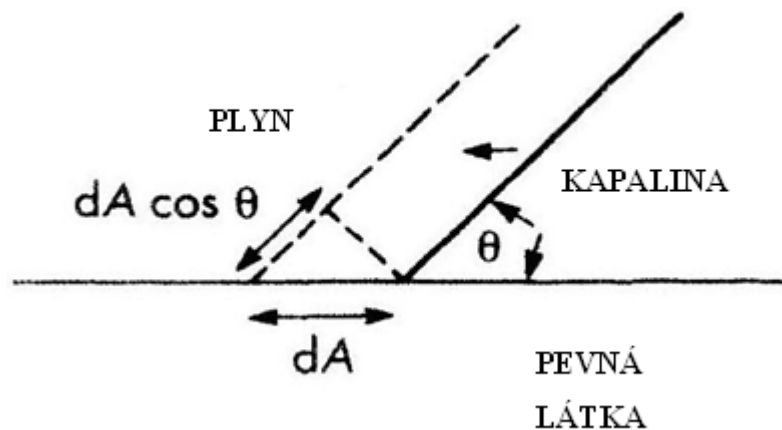
$$S = -\Delta G_S / A = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (27)$$

kde  $\Delta G_S$  je nárůst volné energie důsledkem rozestírání. K samovolnému šíření kapaliny po povrchu pevné látky dochází, jestliže je hodnota  $S$  kladná, nebo nulová. Pokud je hodnota koeficientu záporná, zůstává kapalina jako kapka svírající určitý kontaktní úhel  $\theta$  s povrchem pevné látky. Rozestírací koeficient  $S$  je známý jako Harkinsův  $S_R$ . Ten můžeme charakterizovat pomocí adhezní a kohezní práce (viz. kap.3.8.3) [27], [28].

Uvažujme nyní o kapalině, která se na povrchu pevné látky rozšiřuje o plochu  $dA$ . Zvýšení styčné plochy kapalina-plyn je tudíž  $dA \cos \theta$  (viz. obr. 10) a zvýšení volné energie soustavy je dáno:

$$dG = \gamma_{sl} dA + \gamma_{lg} dA \cos \theta - \gamma_{sg} dA \quad (28)$$

Jestliže je soustava v rovnovážném stavu zvýšení volné energie  $dG = 0$



Obrázek 10: Rozestírací smáčení : rozhraní pevná látka – kapalina [27].

### 3.5.2 Adhezní smáčení

U tohoto typu smáčení, kapalina, která není původně v kontaktu s pevnou látkou, vytváří spojení a následně k ní přilne. Adhezní práce (volná energie) je dána Duprého rovnicí ve tvaru:

$$W_a = -\Delta G_a / A = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (29)$$

Spolu s Youngovou rovnicí (25) dostaneme Young-Duprého rovnicí:

$$W_a = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (30)$$

### 3.5.3 Imerzní smáčení

Při imerzním smáčení, pevná látka, která není původně ve styku s kapalinou, je kompletně ponořena do kapaliny. Plocha styku kapalina-plyn tedy zůstane beze změny. Volná energie imerze pevné látky v kapalině je dána rovnicí:

$$-\Delta G_i = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (31)$$

Jestliže  $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$ , pak  $\theta < 90^\circ$  a imerzní smáčení je samovolné, ale jestliže  $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$  pak  $\theta > 90^\circ$ , nedochází k samovolnému smáčení pevné látky. Volná energie, entalpie a entropie imerze jsou spojeny rovnicí:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \quad (32)$$

$\Delta H_i$  můžeme měřit přímo pomocí citlivých kalorimetrů.  $\Delta G_i$  a  $\Delta H_i$  se rovnají, jen pokud je hodnota  $\Delta S_i$  zanedbatelná [27].

## 3.6 Průmyslové využití kontaktního úhlu smáčení

Měření kontaktních úhlů poskytuje lepší porozumění interakcím mezi pevnou látkou a kapalinou, či mezi nemísitelnými kapalinami. Ačkoli je těžké přesně měřit kontaktní úhel na pevné látce, bylo nashromážděno velké množství věrohodných dat a existuje rozsáhlá literatura zabývající se kontaktními úhly ve vztahu k povrchovému napětí pevných látek. Interakce mezi pevnou látkou a kapalinou hraje klíčovou roli v porozumění chemických

a fyzikálních procesů v mnoha průmyslových odvětví. Adheze mezi různými kompozitními strukturami (sklo-kov, kůže-tkanina, dřevo-papír) a smáčení adheziva na substrátu lze dosáhnout právě pomocí měření kontaktního úhlu. Určení kontaktního úhlu smáčení je velmi důležité pro barvy a nátěry. Impulzem pro nové metody připravování je docílení dlouhotrvající adheze mezi nátěrem a podkladem (papír, kov, dřevo, plast atd.).

V automobilovém

a stavebním průmyslu je to potřeba optimalizace mezifázového napětí a měření síly interakce pomocí užití styčných úhlů. Účinnost nátěrového preparátu a proces nátěru, například lakování karoserie aut, může zajistit měření hydrofobie (tzn. styčného úhlu) lakovaného povrchu. Nástup nových, ekologicky šetrných laků a barev rozpustných ve vodě odstartoval nový výzkum v papírnictví s cílem zlepšit jejich vlastnosti. Adheze barev k polymerovým potravinářským balícím fóliím také čerpá z chemie povrchů. Jako příklad lze použít všechny materiály podílející se na ofsetovém procesu tisku, které musí mít určitou povrchovou volnou energii, aby bylo možno dosáhnout optimální kvality tisku, takže při procesu tisku jsou měření kontaktního úhlu potřebná v mnoha krocích. Na druhé straně kompozitní materiály složené z vyztužených vláken nahradily mnoho tradičních kovů a jiných těžších a slabších materiálů. Začaly být využívány v mnoha produktech leteckého, automobilového průmyslu a výrobě sportovních potřeb. V textilním průmyslu vše od kožerčovými vlákny po chirurgické rukavice obsahuje pro ochranu textilního materiálu úpravu povrchu, jakou jsou antistatické či skvrnám zabraňující nátěry. Smáčivost jednotlivých vláken či tkanin, stejně jako jejich hydrofobicita a omyvatelnost, může být ověřena měřeními kontaktního úhlu. Medicínský, farmaceutický a kosmetický průmysl ve svých laboratořích rovněž užívá měření kontaktního úhlu pro výzkum a kontrolu kvality. Biokompatibilita je důležitou otázkou v medicínské a stomatologické sféře. Povrchově upravené biomateriály jsou použity v disponibilních kontaktních čočkách, katetrech, stomatologických protézách a implantátech. Účinnost čistících roztoků kontaktních čoček může být zlepšena pomocí optimalizace volné povrchové energie čoček a roztoku. Na druhé straně užití specifické úpravy povrchu může mít značný vliv na rozložení a rozpouštění farmaceutických přípravků. Rozpuštění orálně užívaných farmaceutických přípravků, tablet či kapslí, či transdermálně aplikovaných léků s řízeným uvolňováním může být zlepšeno pomocí měření styčného úhlu a povrchového napětí. V kosmetice se měření kontaktního úhlu využívá ve vztahu k účinnosti šamponů, čistících prostředků, opalovacích a tělových krémů. Za účelem zlepšení absorpce a zajištění ochrany proti vlhkosti, u takových produktů jako jsou

dětské pleny, bylo měření styčného úhlu také využito. Povrchové napětí pesticidů a hnojiv přímo ovlivňuje jejich rozšiřování, rozprostření na listy rostlin či v půdě, což má vliv na environmentální znečišťování. Podobně ropou znečištěné moře či země může být ošetřena pomocí roztoků povrchově aktivních látek a proces čištění může být monitorován měřením kontaktního úhlu ošetřených vzorků. Nedávno byly metody kontaktního úhlu použity k stanovení čistoty polovodičových povrchů v elektronickém průmyslu. Metody kontaktního úhlu mají také potenciál pro využití v nově vznikajícím odvětví nanotechnologie [23].

### 3.7 Metodika měření kontaktního úhlu smáčení

Na první pohled se měření kontaktního úhlu může jevit jako poměrně jednoduché, avšak to může být zavádějící. Jestliže substrát není řádně připraven, není při vytváření kapky použita kapalina bez jakékoliv příměsi a některé významné technické otázky, jako odpařování kapky, udržení ostrého obrazu, nejsou promyšleny, pak mohou být získány zkreslené a obecně nepoužitelné údaje, které mohou být užity jako „důkazy“ pro špatné termodynamické závěry. Bylo vyvinuto mnoho různých metod měření kontaktního úhlu, avšak jen pár je jich dnes populárních.

Dvěma preferovanými přístupy jsou: 1, měření *statického* kontaktního úhlu kapky na neporézním, rovném povrchu pevné látky za pomoci videokamery či goniometru,

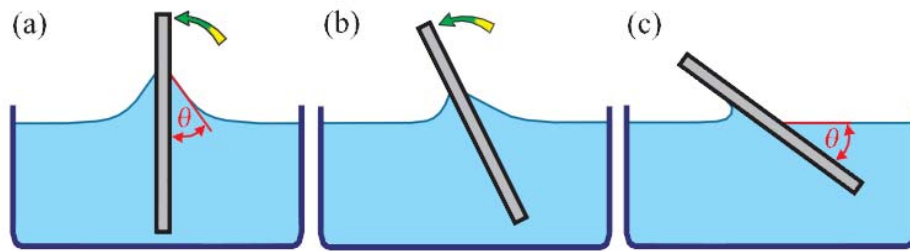
2, měření *dynamického* kontaktního úhlu

pomocí měření napětí, což zahrnuje měření sil interakce, zatímco se destička ponoří do pokusné kapaliny [23].

#### 3.7.1 Přímé metody měření

##### 3.7.1.1 Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce

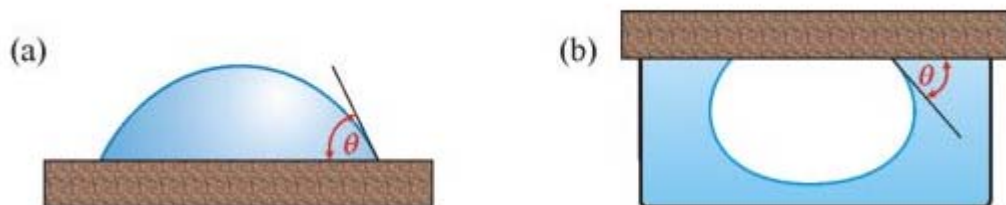
Zkoumaný vzorek z pevného materiálu tvaru destičky je ponořen do kapaliny (obr.11.a). Destička je poté nakláněna tak dlouho, až je povrch kapaliny na jedné straně destičky rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (obr. 11.c). V tomto okamžiku svírá hladina kapaliny s rovinou destičky právě úhel  $\theta$  [7].



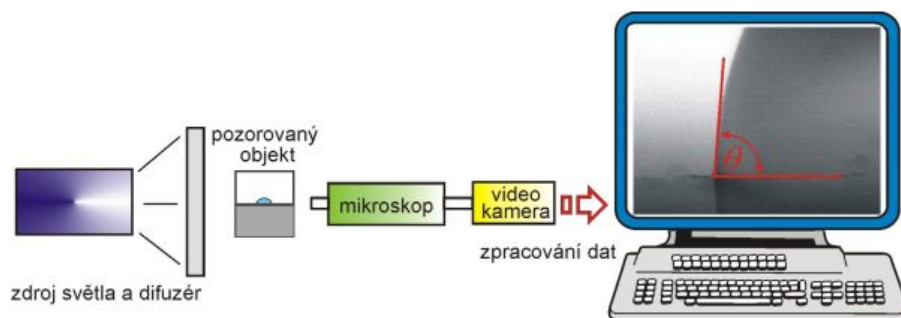
Obrázek 11: Měření kontaktního úhlu smáčení na nakláněné destičce [7].

### 3.7.1.2 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilnavící bublině

Metodika na přisedlé kapce, případně bublině přilnavící k pevné látce jsou nejčastěji používané techniky pro rovné povrchy (obr. 12.a, 12.b). V těchto případech jsou kontaktní úhly měřeny z profilu kapky konvenčním goniometrickým okulárem. Kontaktní úhel je určen pouze tečnou sedící kapky v místě kontaktu kapky s pevnou látkou. Vyhodnocení měření probíhá pomocí videokamery, mikroskopu a pc (obr. 13). Výsledky této tradiční techniky mohou být poněkud subjektivní, a závisí na přesnosti měření, zkušenostech a zručnosti obsluhy [29].



Obrázek 12: a, přisedlá kapka; b, přilnavící bublina [16].



Obrázek 13: Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení [16].



Obrázek 14: OCA 20 DataPhysics s PC příslušenstvím pro měření kontaktního úhlu smáčení [30].

### 3.7.2 Nepřímé metody

#### 3.7.2.1 Kapilární elevace na svislé destičce

Metoda je založena na měření výšky  $h$ , do níž vystoupí meniskus na svislém povrchu destičky, ponořené do kapaliny. Metoda může být použita ke stanovení hodnoty kontaktního úhlu mezi kapalinou (dvěma kapalinami) a tuhou fází, z které je možno připravit destičku, jejíž povrch je hladký, homogenní chemicky i morfologicky. K vyhodnocení úhlu smáčení musí být známa hodnota povrchového (mezifázového) napětí pro stejné fázové rozhraní. Pro desku dostatečné šířky platí vztah, získaný integrací Laplaceovy-Youngovy rovnice:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma} \quad (33)$$

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

K tomuto vztahu (33) jsme se dostali následující úvahou: V obecném bodě fázového rozhraní o souřadnicích  $(x, z)$  existuje rozdíl tlaků mezi konkávní a konvexní stranou rozhraní, pro který podle Laplaceovy-Youngovy rovnice platí:

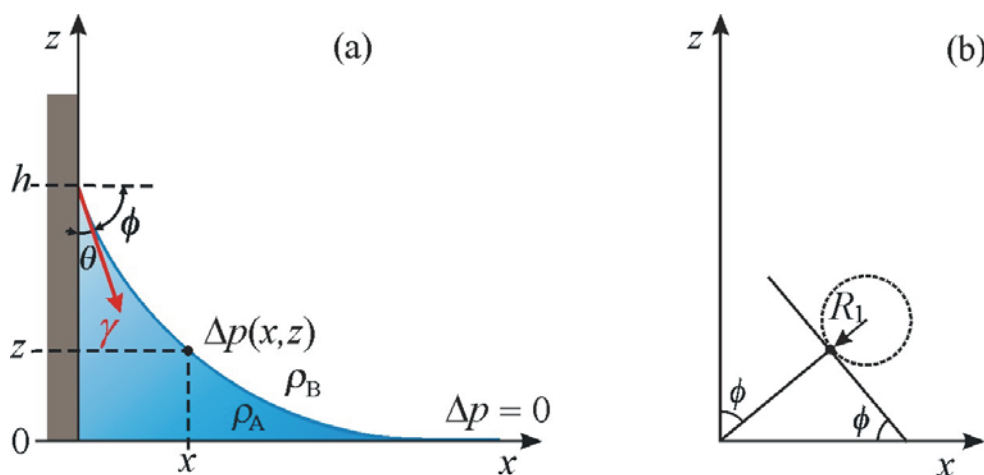
$$\Delta p(x, z) = (p_B - p_A) = \Delta \rho \cdot g \cdot z = \frac{\gamma}{R_1} \quad (34)$$

kde  $R_1$  je jeden z hlavních poloměrů křivosti (pro válcové rozhraní  $R_1 \rightarrow \infty$ ), který lze vyjádřit pomocí souřadnic  $\theta$  a  $z$  (obr. 15b):

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d \cos \theta}{dz} \quad (35)$$

Po dosazení do výše uvedené Laplaceovy-Youngovy rovnice a integraci v mezích od  $z = 0$ ,  $\phi = 0$  (na rovinném rozhraní je  $\Delta p = 0$ ) do  $z = h$ ,  $\theta = \pi - \theta$  ( $\cos \theta = \sin \theta$ ) dostaneme:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma} \quad (33)$$

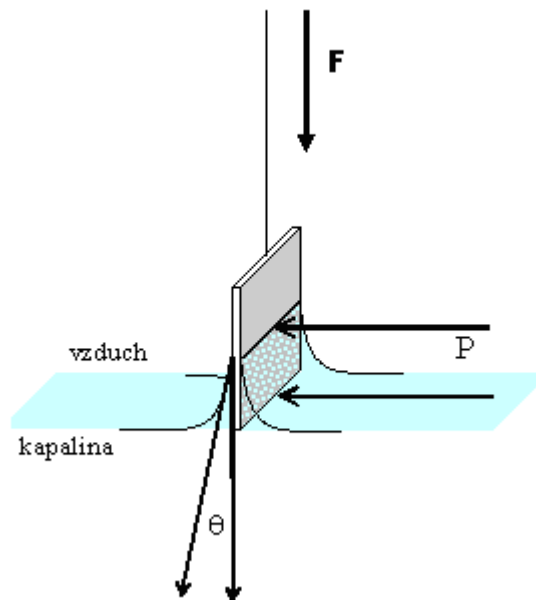


Obrázek 15: Popis menisku vytvořeného kapalinou A u svislé stěny pomocí souřadnic  $x$ ,  $z$  (obr.a),  $R_1$  a  $\phi$  (obr. b) [31].

Přesnost metody závisí především na přesnosti určení výšky menisku. K tomu je používáno katetometru, který dovoluje stanovit rozdíl výšek s přesností asi 0,003mm. Metoda je zvláště vhodná pro měření kontaktního úhlu jako funkce rychlosti postupu, nebo ústupu rozhraní a pro měření teplotní závislosti kontaktního úhlu [32].

### 3.7.2.2 Vyvažování Wilhelmyho destičky

Od 80.let se běžně používá Wilhelmyho metoda ke zjišťování kontaktních úhlů smáčení. Základem metody je měření síly potřebné k vyvážení rovné svislé destičky vnořené do kapaliny. Typické vzorky mají hranolový tvar. Jednou z komplikací v experimentální fázi může být při používání pórovitých vzorků. Problémy může způsobit bobtnání tj. absorpce kapaliny. Například při měření pórovitých kamenů, vzorků ze dřeva či tkanin. V takových případech mohou být výsledky logicky zpochybňovány [33].



Obrázek 16: Vyvažování Wilhelmyho destičky [34].

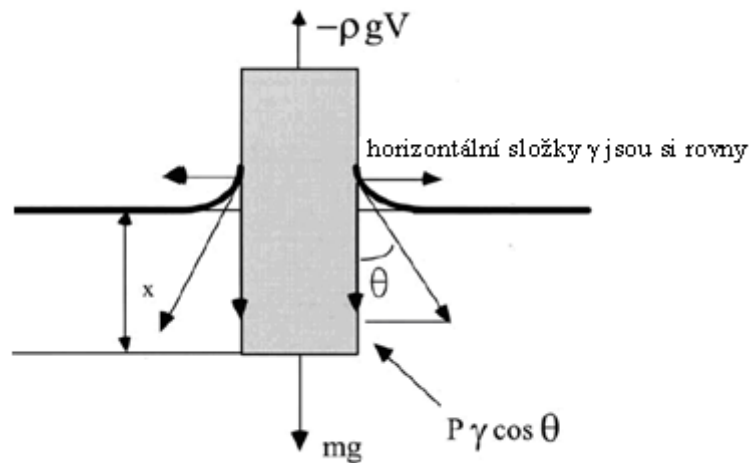
Po vnoření zkušebního tělesa do kapaliny je uvažována následující rovnice mezi silou  $F$  a úhlem smáčení  $\theta$  platí (obr.16):

$$F_{(x)} = mg + P\gamma \cos \theta - \rho g V \quad (36)$$

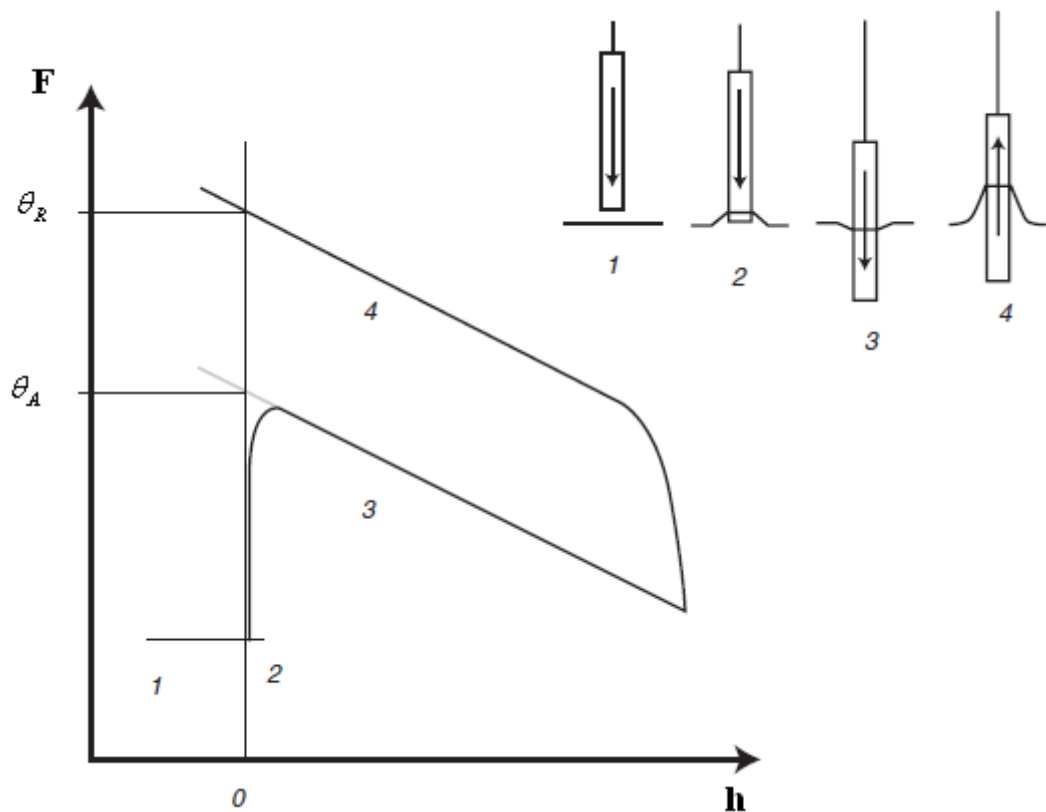
kde  $-V$  je objem kapaliny, který je vytlačován při ponoření tělesa do kapaliny,  $P$  je obvod ponořené části destičky,  $\rho$  je hustota kapaliny,  $g$  značí tíhovou konstantu.

Pozn. : Poloha vah s destičkou mimo kontakt kapaliny je obvykle brána za nulovou polohu, a proto není třeba vlastní váhu destičky brát v úvahu ( $mg=0$ ).





Obrázek 17: Schéma Wilhelmyho metody [33].



Obrázek 18: Hystereze kontaktního úhlu při měření smáčivosti Wilhelmyho metodou [23].

Dynamickým měření užití Wilhelmyho metody dochází během pohybu destičky směrem do kapaliny k ustavování dílčích hodnot kontaktního úhlu, blízcích se k maximál-

ní hodnotě. Měřený úhel se nazývá postupující, též vzestupný (advancing)  $\theta_A$ . Při zpětném pohybu destičky naopak hodnota kontaktního úhlu klesá až k minimální hodnotě. Úhel byl nazván sestupný, neboli ustupující  $\theta_R$  (receding). Rozdíl mezi naměřenými hodnotami těchto úhlů je označována jako hystereze, která je popsána v kapitole (3.7.3) [35].

### 3.7.2.3 Analýza profilu kapky

Kontaktní úhel můžeme nepřímo vypočítat z měření pomocí metody dosedající kapky. Abychom mohli uskutečnit výpočet, měla by být kapka tak malá, aby její odchylka od kulovitého tvaru byla zanedbatelná. Pro výšku kapky platí:

$$h = R(1 - \cos \theta) \quad (37)$$

Poloměr v místě styku kapky  $r_b$ , je dán:

$$r_b = R \cdot \sin \theta \quad (38)$$

Poté můžeme tedy napsat:

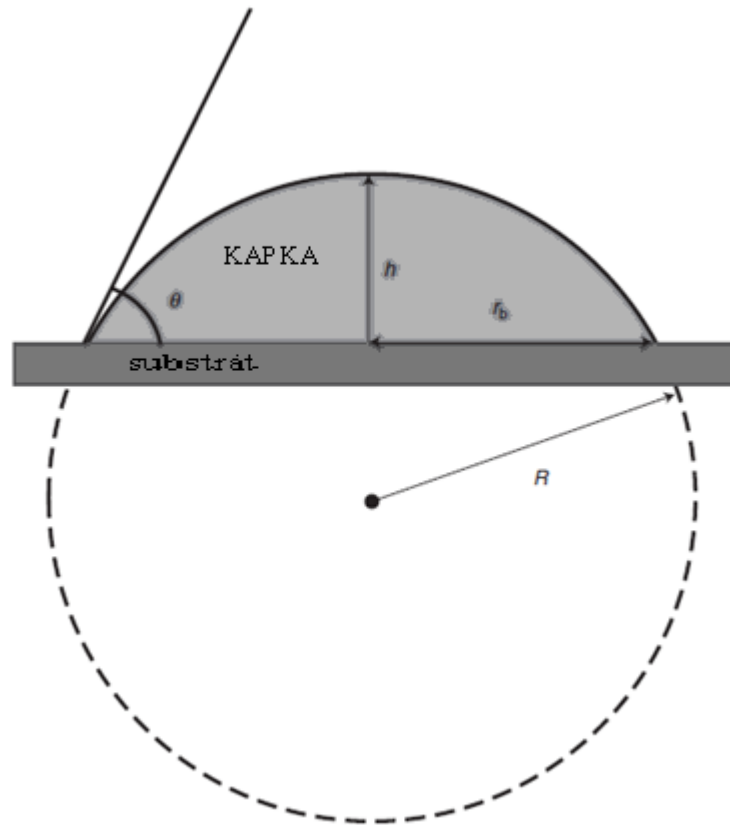
$$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (39)$$

Jestliže změříme  $h$  a  $r_b$ , pak můžeme kontaktní úhel vypočítat pomocí uvedených rovnic. U velkých kapek může být hodnota  $h$  a  $r_b$  tak zkreslena gravitací, že není možno rovnice pro výpočet použít a je třeba daleko více složitějších výpočtů. Na druhé straně můžeme kontaktní úhel vypočítat, jestliže můžeme změřit objem kapky. V případě, kdy poloměr v místě styku kapky o známém objemu  $V$ ,  $r_b$  změříme, pak  $\theta$  můžeme vypočítat ze vztahu získaného pomocí trigonometrie.

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (40)$$

V případě měřitelnosti poloměru  $r_b$  i výšky kapky  $h$  je výhodnější použít vztah:

$$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1 + \cos \theta)}{\pi(2 + \cos \theta)} \quad (41)$$



Obrázek 19: Analýza profilu kapky,  $h$  je výška kapky [ $h = R(1 - \cos \theta)$ ],  $r_b$  je poloměr kapky na tuhém povrchu [ $r_b = R \cdot \sin \theta$ ].  $R$  je poloměr celé kapky [23].

Rovnice (37), (38), (39) vedou k závěru, že základem kapky je určitý kruh, ačkoli je kapka vzhledem k různorodosti povrchu pevných látek jen zřídka kulovitěho tvaru, což je hlavní zdroj chyb při využití této metody [23].

#### 3.7.2.4 Stanovení úhlu smáčení na drsných rovinných površích

Jak již bylo zmíněno dříve, hodnoty úhlu smáčení naměřené na drsných površích není možno použít pro vyhodnocení povrchových energií tuhých látek, právě kvůli různorodosti povrchu tuhé látky.

Na drsných površích, jako jsou např. biologické materiály, je měření kontaktních úhlů obtížné - nejen proto, že jejich hodnoty jsou malé, ale také proto, že povrchy jsou morfologicky i energeticky nestejnorodé, což vede k vytvoření linie smáčení nepravidelného tvaru. Kontaktní úhly odečtené na takových kapkách nejsou spolehlivé. Tyto problémy řeší metoda analýzy profilu axisymetrické kapky na základě měření jejího průměru (Axisymmetric Drop Shape Analysis - Diameter) - modifikace metody analýzy profilu kapky. Kapka, umístěná na drsný povrch, je pozorována shora mikroskopem, snímána videokamerou, obraz digitalizován a vyhodnocen střední průměr kapky, který spolu se známým objemem kapky, povrchovým napětím kapaliny a rozdílem hustot kapaliny a okolní plynné nebo druhé kapalně fáze umožňuje vypočítat úhel smáčení. Mezi průměrem kapky  $D$ , jejím objemem  $V$  a úhlem smáčení byl odvozen vztah [16]:

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

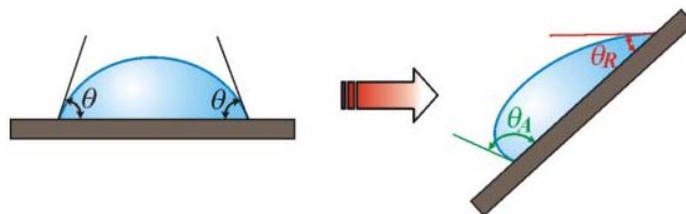
(42)

### 3.7.3 Hystereze kontaktního úhlu smáčení

Hysterezi se tedy rozumí rozdílnost úhlů smáčení kapaliny při jejím postupu a ústupu na pevném povrchu. Při styku s povrchem pevné látky existuje několik stálých (metastabilních) úhlů smáčení, lišících se velikostí od úhlu rovnovážného. Obvykle je úhel smáčení kapaliny, která postupuje po tuhém povrchu - úhel postupující, vzestupný (advancing)  $\theta_A$ , větší než úhel sestupný, ustupující  $\theta_R$  (receding) na rozhraní ustupujícím. Rozptyl hodnot  $\theta$  činí až 50°. Hystereze je obecně přisuzovaná drsnosti, různorodosti povrchu, přítomnosti nečistot na povrchu [16], [36]. Hysterezi kontaktního úhlu smáčení lze jednoduše vypočítat rozdílem úhlu postupujícího a ustupujícího:

$$H = \theta_A - \theta_R \quad (43)$$

Obecně lze říci, že se zlepšujícím se smáčením tuhé látky kapalinou hystereze klesá [35].



Obrázek 20: Hystereze úhlu smáčení [16].

### 3.8 Faktory ovlivňující kontaktní úhel smáčení

Řada technologických procesů (např. čištění, barvení, lepení) je závislá na tom, jak dobře kapalina smáčí povrch tuhé látky. Tato schopnost je kvantifikována hodnotou kontaktního úhlu, jehož hodnota může být ovlivněna řadou faktorů např.: Kvalitou povrchu - drsností, výskytu mikrotrhlin a vad materiálu, schopností rozestírání kapaliny na povrchu, adsorpcí látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, hysterezí úhlu smáčení. Různými ději, k nimž může docházet mezi tuhou látkou a kapalinou (chemická reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, popř. botnání tuhé látky) atd. [35], [37].

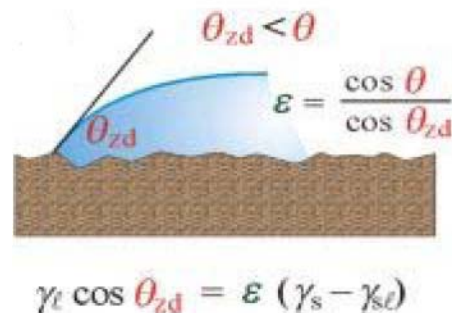
#### 3.8.1 Vliv nehomogenity povrchu

Ideální pevný povrch je dokonale rovný a chemicky homogenní. Ať tak nebo onak, v reálném životě většina povrchů pevných látek není ideální. Chemická struktura povrchových vrstev pevných látek určuje jeho volnou povrchovou energii. Jestliže se tyto povrchové vrstvy skládají ze stejných chemických skupin, nazýváme je chemicky homogenní. V případě že se skládají z různých chemických skupin, jedná se o chemicky různorodý povrch. Chemická různorodost (heterogenita) povrchu je důležitá vlastnost, která ovlivňuje adhezi, adsorpci, smáčivost a chování povrchu.

Veškeré skutečné pevné povrchy mají drsnost povrchu a jsou chemicky různorodé. To je způsobené zpravidla kvůli přítomnosti nečistot. Drsnost povrchu zahrnul do svých úvah Wenzel, který charakterizoval rovnici pro kontaktní úhel na drsných rovinných površích (obr.21):

$$\cos \theta = \varepsilon \cdot \cos \theta_{zd} \quad (44)$$

kde  $\theta_{zd}$  značí kontaktní úhel na drsném povrchu.  $\varepsilon$  je drsnost povrchu a  $\theta$  je kontaktní úhel definovaný pro ideální povrch [38].

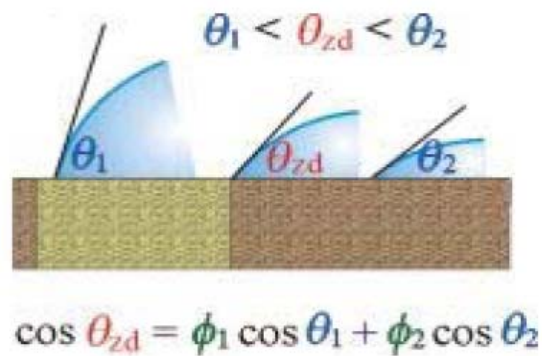


Obrázek 21: Kontaktní úhel smáčení na drsném povrchu [37].

Youngova rovnice popisuje rovnovážný stav třífázového rozhraní, jaký je prakticky nedosažitelný ani v laboratoři. Již samo dosažení rovnováhy mezi čistými fázemi je velmi problematické (vliv adsorpce kapaliny na povrchu tuhé látky, případných chemických reakcí mezi jednotlivými fázemi, mechanického stresu), ale daleko větší potíž přináší praktická nemožnost přípravy a udržení ideálně rovného, čistého a homogenního povrchu tuhé látky. Právě povrchové nerovnosti submikroskopických a mikroskopických rozměrů a zejména chemická nehomogenita povrchu významně ovlivňují měřené hodnoty kontaktního úhlu na rozhraní tří fází. Vliv chemické nehomogenity povrchu na hodnotu kontaktního úhlu lze poměrně úspěšně popsat za pomoci Cassieho rovnice:

$$\cos \theta_{zd} = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2 \quad (45)$$

kde index  $1, 2$  představují dva různé povrchy (čistá tuhá látka a její nečistoty) a  $\phi_1, \phi_2$  jejich relativní zastoupení na reálném povrchu měřené tuhé látky.



Obrázek 22: Kontaktní úhel smáčení na chemicky heterogenním povrchu [37].

Praktickou použitelnost této rovnice potvrzují četné experimenty založené na měření kontaktního úhlu povrchů pokrytých vhodně modifikovanými filmy polymerních látek [35].

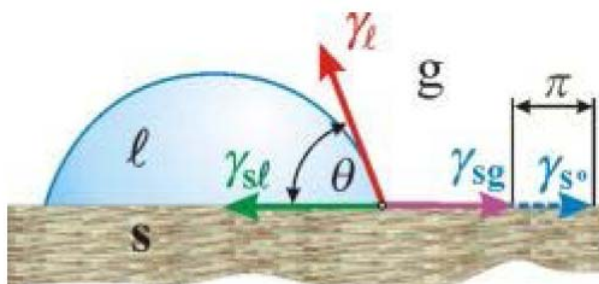
### 3.8.2 Vliv adsorpce

Adsorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, která vede ke snížení povrchové energie tuhé látky z hodnoty  $\gamma_{s0}$  (povrchová energie čisté tuhé látky) na hodnotu  $\gamma_{sg}$  (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny tvořící kapku). Rozdílem je povrchový tlak.

$$\gamma_{s0} - \gamma_{sg} = \pi \quad (46)$$

Youngova rovnice má pak tvar:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_{s0} - \pi - \gamma_{sl} \quad (47)$$



Obrázek 23: Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení [37].

Je zřejmé, že hodnota  $\theta$  se bude měnit v závislosti na hodnotách  $\pi$ . Tento vliv se významně uplatňuje u tuhých látek o vysoké povrchové energii (např. sklo, křemen, kovy, kovové oxidy, anorganické soli), která se adsorpcí snižuje [37].

Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – kapalina má široké uplatnění, známá a účinná je izolační a čistící metoda (adsorpční chromatografie). I z historického hlediska je využití adsorpce na tomto rozhraní velice dávného data. Čištění vín, olejů, pitné vody atd. dřevěným uhlím se provádělo po staletí. Velký význam má adsorpce z roztoku na povrchu tuhé látky v koloidní chemii, neboť podmiňuje vznik a zánik lyosolů a ovlivňuje

i jejich stálost. Tepelný pohyb molekul a jejich vzájemné působení v kapalně fázi jsou totiž daleko méně teoreticky propracované než obdobné chování u plynů. Navíc je adsorpce z roztoku vždy výsledkem soutěžení nejméně dvou složek o místo na povrchu adsorbentu. K adsorpci samozřejmě dochází i při styku čisté kapaliny s pevným adsorbentem. Projevuje se zvýšením hustoty, orientací molekul, snížením jejich pohyblivosti. Vytváří se tak vrstva kapaliny, tzv. lyosféra, která lpí na tuhém povrchu. Tyto změny jsou však tak nepatrné, že adsorpce čistých kapalin na pevných látkách je neměřitelná. Pro popis adsorpce z roztoku byla navržena řada teorií vypracovaných na molekulárně kinetickém a termodynamickém základě, které však vesměs vedou k dosti složitým rovnicím a často vystihují skutečnost jen ve speciálních případech [7].

### 3.8.3 Rozestírání kapaliny na tuhém povrchu

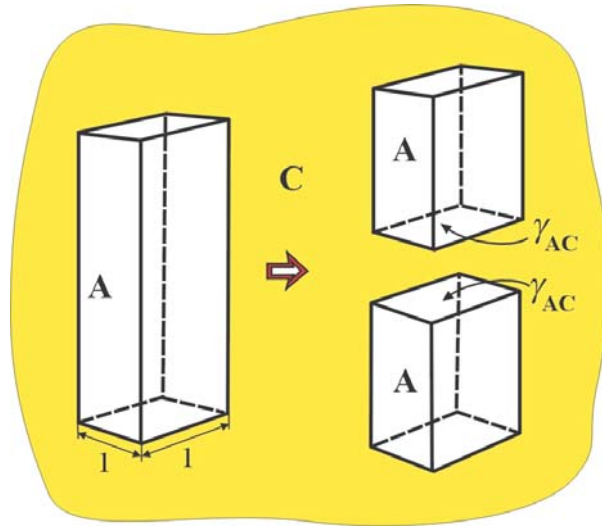
Při rozestírání kapaliny po povrchu tuhé látky nebo po povrchu jiné kapaliny si konkurují přitažlivé síly mezi molekulami rozestírané kapaliny (síly *kohezní*) a mezimolekulární síly mezi oběma fázemi (síly *adhezní*), jejichž rozhraní při rozestírání zvětšuje svou plochu.

*Kohezní práce* – práce potřebná k roztržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu, tj. pro vytvoření dvou nových rovnovážných rozhraní s fází C a jejich vzdálení mimo dosah působení mezimolekulárních interakcí (obr. 6). Kohezní práce je vázána k povrchovému napětí vztahem [39]:



$$W_k = 2\gamma_{AC} \quad (48)$$

$$W_k = 2\gamma_{lg} \quad (49)$$

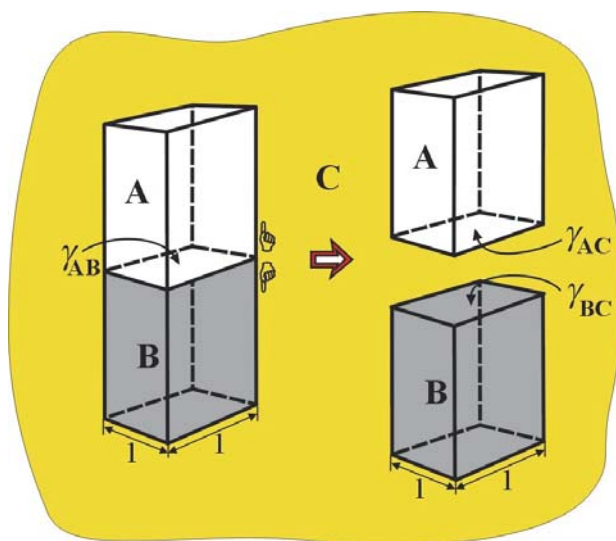


Obrázek 24: Ilustrace k odvození kohezí práce [39].

Interakce mezi dvěma různými fázemi jsou charakterizovány *adhezí práci*. Jedná se o práci, která je potřebná k odtržení fází A a B spojených rozhraním o jednotkové ploše. Přitom toto rozhraní zanikne a vytvoří se dvě nová rozhraní fází A a B se vzduchem, každé o jednotkové ploše:

$$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} = \gamma_{AC}(1 + \cos \theta) \quad (50)$$

$$W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta) \quad (51)$$



Obrázek 25: Ilustrace k odvození adhezní práce [39].

Tento vztah mezi adhezní prací a jednotlivými mezifázovými energiemi tří stýkajících se fází popisuje Dupréova rovnice:

$$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} \quad (52)$$

Je-li adhezní práce větší než kohezní ( $W_a > W_k$ ), tj. je-li rozdíl :

$$S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \quad (53)$$

$$S_{l/s} = \gamma_{lg} - \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (54)$$

nazývaný **Harkinsův rozestírací koeficient**, kladný, dochází k rozestírání kapaliny A po povrchu fáze B v souvislou vrstvu [7], [28], [39].

## 4 ZÁKLADNÍ PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE

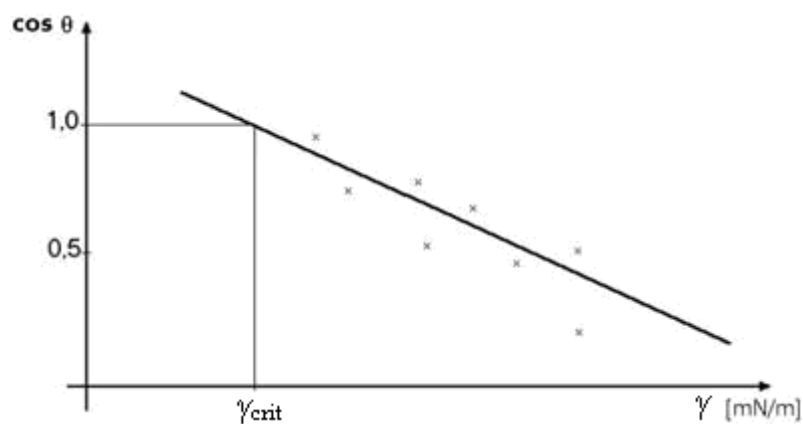
Existuje několik přístupů, které se využívají k výpočtu povrchového napětí, resp. volné povrchové energie pevných látek, rozvinutých řadou vědeckých pracovníků. Opět platí, že celková povrchová energie pevných látek a kapalin závisí na různých typech molekulárních interakcí, jako jsou disperzní (van der Waals), polární, a acidobazické interakce. Metody se liší v počtu komponent, nebo parametrů, jimiž jsou vybaveny. Tyto rozdíly je třeba vzít v úvahu při rozhodování, která metoda je vhodná při řešení daného problému. V následujících odstavcích si představíme některé běžně používané teorie [40].

### 4.1 Zismanova teorie

Základem Zismanovy teorie bylo měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin (n-alkanů), na stejném pevném vzorku (zpravidla polymeru) (viz. graf 2). Tato metoda je založena na měření závislosti  $\cos\theta$ , ku celkovému povrchovému napětí kapaliny  $\gamma_l$ . Hodnoty kontaktních úhlů Zisman vyjádřil jako funkci celkové povrchové energie kapalin  $\gamma_l$ , matematicky  $\cos\theta=f(\gamma_l)$ . Lineární extrapolací ( $\cos\theta \rightarrow 1$ ) získal kritické povrchové napětí  $\gamma_{crit}$  (graf 1), což odpovídá případu, kdy kapaliny ideálně smáčí povrch pevné látky ( $\theta=0^\circ$ ). Zismanova rovnice má pak tvar:

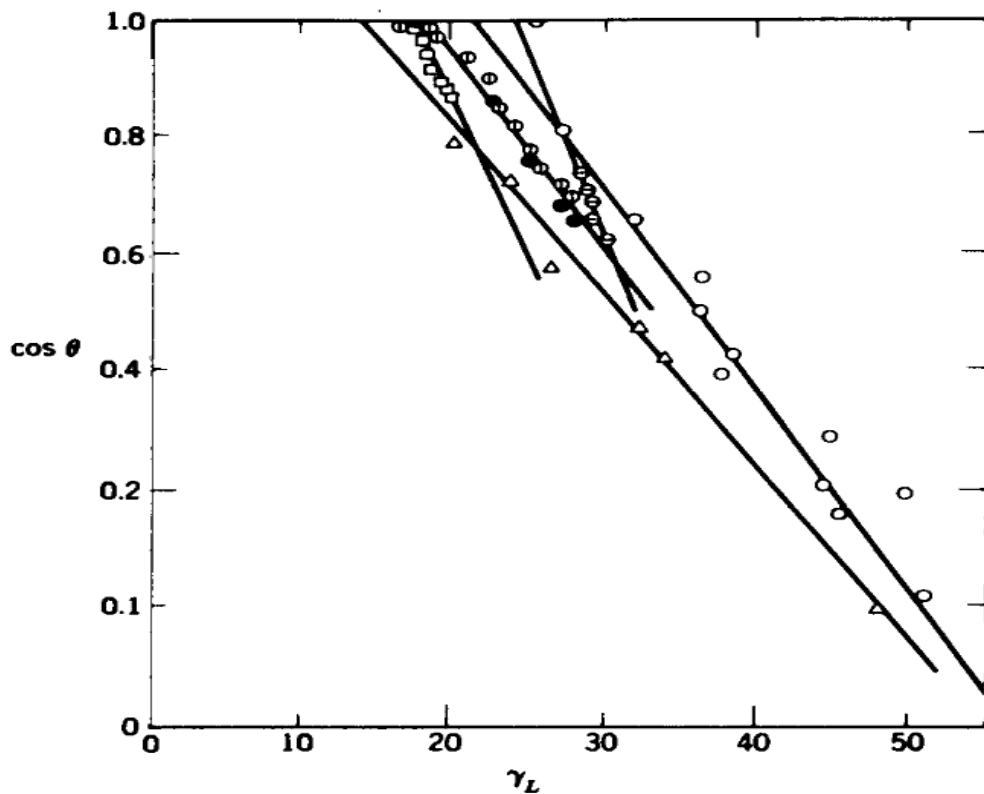
$$\cos\theta = 1 + b \cdot (\gamma_{crit} - \gamma_l) \quad (55)$$

parametr  $b$  je konstanta platná pro sadu použitých kapalin.



Graf 1: Stanovení kritického povrchového napětí  $\gamma_{crit}$ . [41].

Hodnota kritického povrchového napětí se liší podle sady testovaných kapalin [42].



Graf 2: měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin:  $\ominus$  - alkylbenzen;

$\Phi$  - n-alkan;  $\bullet$  - dialkyl ether;  $\square$  - siloxan;  $\triangle$  - různorodá polární kapalina

na povrchu teflonu (PTFE – polytetrafluorethylenu) podle Zismanova [43].

## 4.2 Fowkesova metoda

Fowkesova teorie patří mezi velmi používané metody pro určování povrchových energií. Při kontaktu dvou libovolných fází se uplatňuje Lifshitz - van der Waalsova složka mezipovrchového napětí  $\gamma^{LW}$ . Lifshitz - van der Waalsovy síly jsou tvořeny příspěvky trojího druhu:

1. *Coulombickými silami* - tyto síly jsou významné zejména u molekul s výrazným dipólem – např. voda, amoniak, alkoholy. Při kontaktu povrchů obsahujících permanentní dipóly se na mezifázi uplatňuje **coulombická složka povrchové energie**  $\gamma^C$ .

2. *Indukčními silami* - indukčním způsobem vyvolané či posílené dipóly se opět poutají elektrostatickými silami, tyto síly zodpovídají za **indukční složku povrchové energie**  $\gamma^I$ .

3. *Disperzními silami* - těmto silám odpovídá **disperzní složka povrchové energie**  $\gamma^D$ .

Lifshitzovy - van der Waalsovy síly zahrnují všechny elektromagnetické interakce založené na permanentních dipólech a indukovaných dipólech. Všechny tři parametry lze nezávisle stanovit.

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (56)$$

Fowkes navrhl, že mezipovrchové interakce mezi dvěma objemovými fázemi se mohou vyskytovat pouze mezi silami stejného typu, tj. disperzní-disperzní, polární-polární, vodíkové můstky-vodíkové můstky [19], [31].

Celková volná povrchová energie je suma příspěvků z různých mezimolekulárních sil na povrchu. :

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^{AB} + \gamma^H + \dots \quad (57)$$

kde:  $\gamma^C$  označuje coulombickou složku povrchové energie,

$\gamma^I$  označuje indukční složku povrchové energie,

$\gamma^D$  označuje disperzní složku povrchové energie,

$\gamma^{AB}$  označuje interakce mezi kyselinami a zásadami

$\gamma^H$  označuje vodíkové vazby

Ve skutečnosti je volná povrchová energie rozdělena pouze do dvou částí : disperzní  $\gamma^D$  a nedisperzní  $\gamma^N$  zahrnující všechny nedisperzní složky [44] :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (58)$$

### 4.2.1 Stanovení disperzní složky

Disperzní podíl povrchové energie byl stanoven z měření kontaktního úhlu s použitím alespoň jedné čistě disperzní kapaliny. Fowkes předpokládal, že se adheze účastní pouze interakce na rozhraní a z tohoto hlediska jsou proto důležité pouze disperzní síly. Na základě těchto předpokladů předložil Fowkes následující rovnice, které jsou aplikovatelné na systémy ve kterých jsou pouze disperzní síly společné oběma fázím. Fowkes (1964) měřil povrchová napětí mezi vodou a sérií alkanů (od n- hexanu k n- tetradekanu). Alkany považoval za modelové tekutiny, protože interagují jen skrz slabé disperzní síly. Jejich molekuly nemají ani polární, nebo ionizovatelné funkční skupiny [45].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \quad (59)$$

kde indexy 1 a 2 značí fázi 1 a 2. Použitím této rovnice (59) na rozhraní pevná látka – kapalina dostaneme [12] :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \gamma_l - \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (60)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (61)$$

$\gamma_s^d$  a  $\gamma_l^d$  označují disperzní části povrchové energie pevné látky a kapaliny. Použitím Youngovy rovnice (25) získáváme úpravou následující rovnici:

$$\cos \theta + 1 = 2\sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l^d} \quad (62)$$

jednoduchou úpravou:

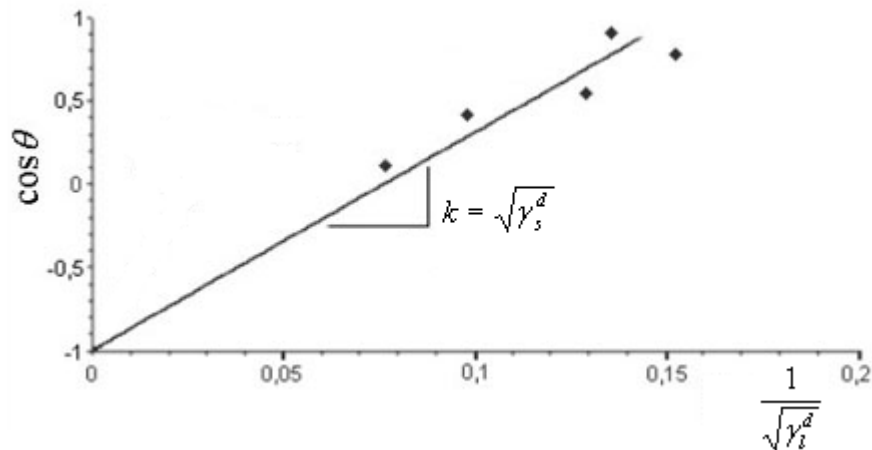
$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}} - 1 \quad (63)$$

Jestliže je použito napolární kapaliny, pak  $\gamma_l = \gamma_l^d$  a můžeme tedy psát :

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l} \quad (64)$$

Na základě obecné rovnice přímky  $y = kx + q$ , vyneseme příslušnou závislost  $\cos \theta$  proti

$\frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ . Směrnice nám určuje disperzní část povrchové energie pevné látky [46].



Graf 3: Stanovení disperzní frakce pomocí Fowkes metody [46].

Kombinací rovnice (64) s Young-Duprého rovnicí získáváme vztah pro výpočet disperzní komponenty povrchového napětí formulovanou Fowkesem a Goodem:

$$W_A^d = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (65)$$

To umožňuje výpočet disperzního podílu volné povrchové energie  $\gamma_s^d$  z experimentálně získaných hodnot  $\theta$ ,  $\gamma_l$  a  $\gamma_l^d$ .

Rovnice 61, 62, 65 jsou platné pouze v případě, když je pevná látka a kapalina nepolární. Relevantní data získáme také v případě nepolárnosti pouze kapaliny, případně pouze pevné látky [12], [40], [47], [48].

#### 4.2.2 Stanovení polární složky

Pro stanovení polární složky využijeme rovnici (62), kterou rozšíříme o polární komponentu  $\gamma^p$  do následujícího tvaru:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right) \quad (66)$$

Také se předpokládá, že adhezní práce je součtem polární a disperzní složky:

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (67)$$

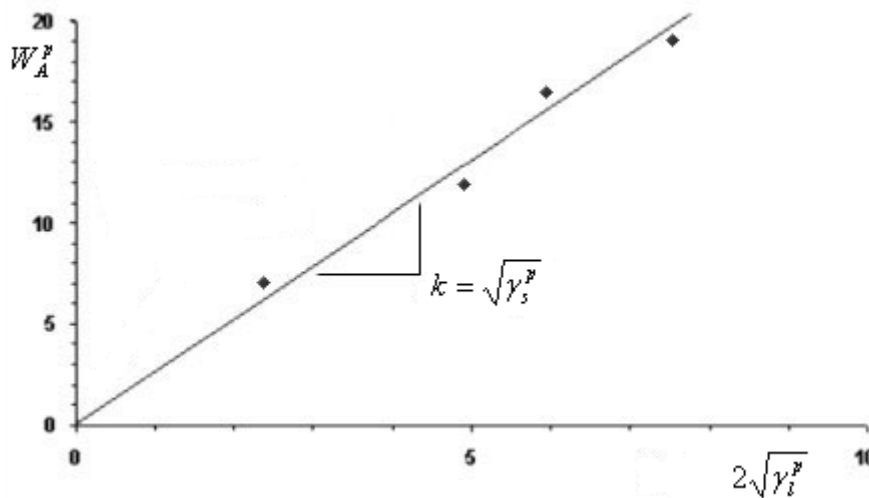
Další kombinací a úpravou rovnic (65), (66), (67) získáváme následující:

$$W_A^p = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^p} \quad (68)$$

Na základě tohoto vztahu je měřen kontaktní úhel kapalin se známou disperzní a polární složkou.  $W_A^p$  je počítáno pro každou kapalinu. Polární složka adhezní práce je poté :

$$W_A^p = 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (69)$$

Vynesením závislosti polární složky adhezní práce  $W_A^p$  a polární komponenty povrchové energie kapaliny  $2\sqrt{\gamma_l^p}$  do grafu, nám umožní ze směrnice určit její polární část povrchové energie tuhé látky [46], [49].



Graf 4: Stanovení polární složky povrchové energie podle Fowkese [46].



### 4.2.3 Rozšíření Fowkes metody

V této rozšířené teorii se uvažuje ještě adhezní práce vodíkových můstků  $W_A^h$ . Adhezní práce je dána :

$$W_A = W_A^d + W_A^p + W_A^h \quad (70)$$

Výpočet povrchové energie se nyní provádí ve třech krocích. První a druhý krok je popsán v kapitole 4.2.1 resp. 4.2.2. Ve třetím kroku se rovnice (66) resp. (68) rozšiřuje o podíl vodíkových můstků:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h}\right) \quad (71)$$

$$W_A^h = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}\right) \quad (72)$$

Pro určení povrchové energie vodíkových můstků pevných látek využijeme rovnici (52) pro kterou platí:

$$W_A^h = 2\sqrt{\gamma_l^h} \cdot \sqrt{\gamma_s^h} \quad (73)$$

Do grafu vyneseme závislost  $W_A^h$  proti  $2\sqrt{\gamma_l^h}$ , pak směrnice  $\sqrt{\gamma_s^h}$  nám určuje komponentu vodíkových můstků povrchové energie pevné látky [46].

### 4.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) metoda

Tato metoda vychází z Fowkesovy teorie. Na rozdíl od ní, OWRK metoda počítá povrchovou energii v jednom kroku. K určení volné povrchové energie stačí dvě kapaliny se známými polárními a disperzními komponentami - pár polární a nepolární kapalina. Je předpokládáno, že nepolární kapalina má mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota  $\gamma_s$ . Podle této metody je povrchové napětí dáno součtem disperzních  $\gamma^d$  a polárních složek  $\gamma^p$ . Tedy pro kapalinu:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (74)$$

Pro pevnou látku:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (75)$$

Jako základ OWRK využili rovnici (66) v kombinaci s Youngovou rovnicí:

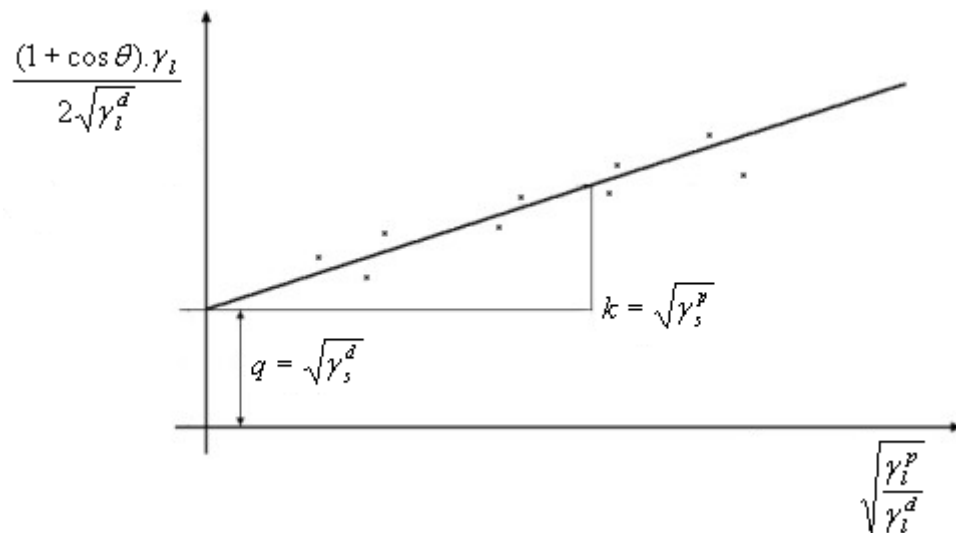
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right) \quad (48)$$

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (76)$$

Dvě neznámé  $\gamma_s^d$  a  $\gamma_s^p$  vyskytující se v rovnici (66) mohou být určeny pomocí měření kontaktního úhlu na daném povrchu za užití nejméně dvou různých kapalin, u nichž známe hodnoty  $\gamma_l^d$  a  $\gamma_l^p$  [51].

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}}_{y} = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p}}_k \underbrace{\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_q$$

Z rovnice přímky vyneseme příslušnou závislost, a směrnice nám určuje podíl polární komponenty povrchové energie pevné látky.



Graf 5: Určení disperzní a polární komponenty povrchového napětí pevných látek podle OWRK [51].

Metoda OWK se běžně využívá u studií o povrchovém napětí polymerních vrstev [51].

Liquid	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$
n-Hexane	18.4	18.4	0
Dimethyl siloxane	19.0	16.9	2.1
Cyclohexane	25.5	25.5	0
Decalin	29.9	29.9	0
Bromobenzene	36.3	36.0	$\sim 0$
Tricresyl phosphate	40.9	$39.2 \pm 4$	$\approx 1$
Aniline	42.9	24.2	18.7
$\alpha$ -Bromonaphthalene	44.6	$47 \pm 7$	$\approx 0$
Trichlorobiphenyl	45.3	$44 \pm 6$	$\approx 1.3$
Glycol	48.0	33.8	14.2
Methylene iodide	50.8	$49.5 \pm 1$	$\approx 1.3$
Formamide	58.2	$39.5 \pm 7$	$\approx 19$
Glycerol	63.4	$37.0 \pm 4$	$\approx 26$
Water	72.8	$21.8 \pm 0.7$	51

Tabulka 3: Povrchové napětí  $\gamma_l$  (mN/m) vybraných kapalin. Jejich disperzní  $\gamma^d$  (mN/m) a polární  $\gamma^p$  (mN/m) podíl [43].

#### 4.4 Wu teorie

Také pro tento přístup platí, že povrchová energie je součtem disperzní  $\gamma^d$  a polární části  $\gamma^p$ . Jediným rozdílem ve výpočtu je užití harmonického průměru (místo geometrického) pro polární polymery. Využitím Duprého rovnice a Young-Duprého je rovnice pro výpočet povrchové energie upravena následovně:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left( \frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (77)$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 4 \left( \frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (78)$$

V této rovnici jsou dvě neznámé  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$ . Hodnoty  $\gamma_l^d$ ,  $\gamma_l^p$  jsou tabelovány pro dané kapaliny (tab.3). Wu naměřil kontaktní úhly pro dvě kapaliny na pevném povrchu, poté na základě řešení rovnice (78) stanovil substituční podmínky pro každou kapalinu:

$$(b_1 + c_1 - a_1) \gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_1 (b_1 - a_1) \gamma_s^d + b_1 (c_1 - a_1) \gamma_s^p - a_1 b_1 c_1 = 0 \quad (79)$$

$$(b_2 + c_2 - a_2)\gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_2(b_2 - a_2)\gamma_s^d + b_2(c_2 - a_2)\gamma_s^p - a_2 b_2 c_2 = 0 \quad (80)$$

Pro kapalinu 1 proměnné  $a_1, b_1, c_1$  :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{4} \gamma_{l,1} (\cos \theta_1 + 1) \\ b_1 &= \gamma_{l,1}^d \\ c_1 &= \gamma_{l,1}^p \end{aligned} \quad (81)$$

Pro kapalinu 2 proměnné  $a_2, b_2, c_2$  :

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{1}{4} \gamma_{l,2} (\cos \theta_2 + 1) \\ b_2 &= \gamma_{l,2}^d \\ c_2 &= \gamma_{l,2}^p \end{aligned} \quad (82)$$

Je třeba si uvědomit, že řešením rovnic jsou získány dvě řešení  $\gamma_s^d$  a  $\gamma_s^p$ . Pouze jedno však popisuje skutečnou povrchovou energii. Jak však vybrat to správné řešení? [47], [50].

#### 4.4.1 Výběr správného řešení užitím Wu teorie

Výběr správného řešení, popsaného v kap. 4.4 závisí od znaménka. Jestliže je jedno řešení kvadratické rovnice záporné, nemají tyto záporné hodnoty povrchové energie smysl z fyzikálního hlediska. Proto řešení s kladným znaménkem poskytuje výsledek měření (viz. tab.4).

např.:

	Řešení 1	Řešení 2
Povrchová energie pevné látky (mN/m)	35,2	15,7
Disperzní podíl $\gamma_s^d$ (mN/m)	37,2	12,2

Polární podíl $\gamma_s^P$ (mN/m)	-2,0	3,5
--------------------------------------	------	-----

Tabulka 4: Ukázka řešení povrchové energie podle Wu [50].

Nicméně jsou známé i případy, kdy obě řešení mají smysl. Například příspěvek acidobazických interakcí může způsobit zápornou celkovou mezipovrchovou energii.

V takových případech je při rozhodování o správnosti řešení nutné vzít v úvahu :

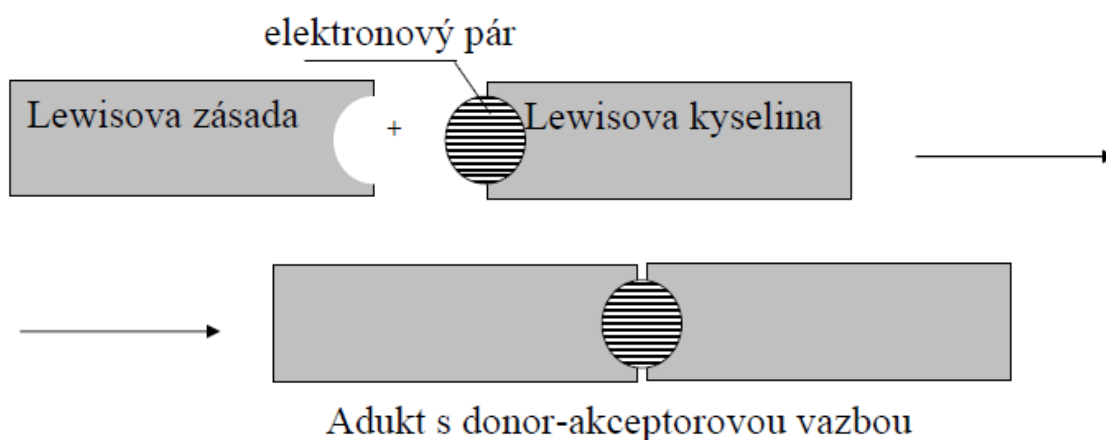
- 1, konfrontace výsledků s použitím jiných kapalin,
- 2, současně porovnat výsledky s použitím jiných teorií (Fowkes, OWRK) [50].

Polymer	$\gamma_c$	$\gamma_s$	$\gamma^d$	$\gamma^P$	Polarity ( $\gamma^P/\gamma_s$ )	$-d\gamma_s/dT$
Polyethylene-linear	31	35.7	35.7	0	0	0.057
Polyethylene-branched	33	35.3	35.3	0	0	0.067
Polypropylene-isotactic	29	30.1	30.1	0	0	0.058
Polyisobutylene	27	33.6	33.6	0	0	0.064
Polystyrene	32.8	40.7	(34.5)	(6.1)	(0.15)	0.072
Poly( $\alpha$ -methyl styrene)	–	39.0	(35)	(4)	(0.1)	0.058
Poly(vinyl fluoride)	28	36.7	(31.2)	(5.5)	0.15	–
Poly(vinylidene fluoride)	–	30.3	(23.3)	(7)	0.23	–
Poly(trifluoro ethylene)	22	23.9	19.8	4.1	0.17	–
Poly(tetrafluoro ethylene)	18.3	20	18.4	1.6	0.08	0.058
Poly(vinyl chloride)	39	41.5	(39.5)	(2)	(0.05)	–
Poly(vinylidene chloride)	40	45.0	(40.5)	(4.5)	(0.1)	–
Poly(chloro trifluoro ethylene)	31	30.9	22.3	8.6	0.28	0.067
Poly(vinyl acetate)	37	36.5	24.5	1.2	0.33	0.066
Poly(methyl acrylate)	–	41.0	29.7	10.3	0.25	0.077
Poly(ethyl acrylate)	–	37.0	30.7	6.3	0.17	0.077
Poly(methyl methacrylate)	39	41.1	29.6	11.5	0.28	0.076
Poly(ethyl methacrylate)	–	35.9	26.9	9.0	0.25	0.070
Poly(butyl methacrylate)	–	31.2	26.2	5	0.16	0.059
Poly(isobutyl methacrylate)	–	30.9	26.6	4.3	0.14	0.060
Poly(tert. butyl methacrylate)	–	30.4	26.7	3.7	0.12	0.059
Poly(hexyl methacrylate)	–	30.0	(27.0)	(3)	(0.1)	0.062
Poly(ethylene oxide)	43	42.9	30.9	12	0.28	0.076
Poly(tetramethylene oxide)	–	31.9	27.4	4.5	0.14	0.061
Poly(ethyleneterephthalate)	43	44.6	(35.6)	(9)	(0.2)	0.065
Polyamide 66	42.5	46.5	(32.5)	(14)	(0.3)	0.065
Poly(dimethyl siloxane)	24	19.8	19	0.8	0.04	0.048

Tabulka 5: Komponenty povrchové energie pro vybrané polymery (mN/m) - povrchové napětí  $\gamma_s$  (mN/m), kritická hodnota povrch. napětí (volné povrch. energie)  $\gamma_c$  (mN/m), disperzní  $\gamma^d$  (mN/m) a polární  $\gamma^P$  (mN/m) podíl [44].

#### 4.5 Acido-bazická (van Oss) teorie

Jako kyseliny Lewis chápe ty částice, které jsou schopny využít volný elektronový pár zásady k vytvoření vzájemné kovalentní (donor-akceptorové) vazby. Lewisovými kyselinami jsou všechny elektrofilní částice. Patří např. kationty ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , ...).



Obrázek 26: Acidobazická interakce – podle Lewisovy teorie kyselin a zásad (1923) [52].

V souladu s Lewisovou teorií kyselin a zásad van Oss, Good a Chaudhury definovali dva nové parametry:

$\gamma^+$  kyselá složka povrchové volné energie (elektron-akceptor)

$\gamma^-$  zásaditá složka povrchové volné energie (elektron-donor)

Celková acidobazická složka mezipovrchové energie je  $\gamma^{AB}$ , která je definována následujícím vztahem:

$$\gamma^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (83)$$

Acidobazické interakce  $\gamma^{AB}$ , zahrnující všechny elektronové donor-akceptorové interakce včetně vodíkových můstků. Také zahrnuje interakce párů, trojic, čtveřic atd. molekul uvnitř každé fáze ve všech skutečných konfiguracích [52]. Podle této metody je povrchové napětí definováno jako součet dvou složek: nepolární  $\gamma^{\text{LW}}$  Lifshitz - van der Waal-

sovy složky mezipovrchového napětí a polární acidobazické složky mezipovrchového napětí  $\gamma^{AB}$ , vzniklého transferem (interakcí) elektronů mezi donory a akceptory. Jednou z nejběžnějších interakcí tohoto typu jsou vodíkové vazby [47], [49], [53]:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (84)$$

Povrchová energie je poté vypočítána z využitím Youngovy rovnice:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_s^-}\sqrt{\gamma_i^-\gamma_s^+}\right) \quad (85)$$

kde:  $\gamma_i^{LW}$ ,  $\gamma_s^{LW}$  jsou Lifshitz - van der Waalsovy složky mezipovrchového napětí pro kapalinu a pevnou látku,  $\gamma_i^+$  značí elektron-akceptorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie (Lewisův kyselý parametr volné povrchové energie).  $\gamma_i^-$  značí elektron-donorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie (Lewisův zásaditý parametr volné povrchové energie) [48], [53]. Levá strana rovnice reprezentuje koheze kapaliny a pravá strana adhezi mezi pevnou látkou a kapalinou. Zůstávají tři neznámé:  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^+$ ,  $\gamma_s^-$ , a proto je nutné měření se třemi kapalinami o známé povrchové energii ( $\gamma_i^{LW}$ ,  $\gamma_i^+$ ,  $\gamma_i^-$ ). Používané kapaliny jsou uvedeny v tabulce (6). Alespoň dvě by měly být polární (jedna voda) [36], [47], [48].

Nejdůležitějším důsledkem je, že příspěvek acido-bazických interakcí může způsobit zápornou celkovou mezipovrchovou energii. Van Oss-Goodova metoda byla úspěšně aplikována na interakce polymeru a proteinu s kapalinami, stanovení povrchové volné energie polymerů, polymerních roztoků v rozpouštědlech a odhadu kritické micelární koncentrace činidel, dále na interakce voda-aromatické látky. Tato metoda byla také aplikována v biochemii jako proteinová adsorpce, buněčná adheze [52].

Liquids	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
Water	72.8	21.8	25.5	25.5
Glycerol	64	34	3.92	57.4
Formamide	58	39	2.28	39.6
Ethylene glycol	48.0	29	1.92	47.0
Dimethyl sulfoxide	44	36	0.5	32
Diiodomethane	50.80	50.8	0	0
1-Bromonaphthalene	44.4	44.4	0	0
Hexadecane	27.5	27.5	0	0
Tetradecane	26.6	26.6	0	0
Dodecane	25.4	25.4	0	0
Decane	23.8	23.8	0	0
Pentane	16.1	16.1	0	0

Tabulka 6: Povrchové napětí vybraných kapalin a jejich komponent

( $mJ.m^{-2}$ ) navrhované van Ossem [53].

Polymer	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
Polyethylene	33.0	33.0	0	0	0
Poypropylene	25.7	25.7	0	0	0
Polyisobutylene	25.0	25.0	0	0	0
Polystyrene	42	42	0	0	0
Poly(vinyl chloride)	43.8	43.0	0.75	0.04	3.5
Poly(vinyl alcohol)	42	42	0	0	17–57
Poly(vinyl pyrrolidone)	43.4	43.4	0	0	29.7
Poly(methyl methacrylate)	40.0	40.0	0	0	14.6
Poly(ethylene oxide)	45.9	45.9	0	0	58.5
Poly(oxy tetramethylene)	44.0	41.4	2.6	0.06	27.6
Polyamide 6,6	37.7	36.4	1.3	0.02	21.6
Cellulose	54.5	44.0	10.5	1.6	17.2
Cellulose acetate	52.6	44.9	7.7	0.8	18.5
Cellulose nitrate	45.1	44.7	0.4	0.003	13.9

Tabulka 7: Povrchové napětí vybraných typů polymerů, jejich komponent a parametry

měřených při teplotě 20°C v  $mJ.m^{-2}$  podle van Osse a Gooda [44].



#### 4.6 Metoda podle Neumanna, Kwoka, stavová rovnice

Neumann a Kwok navrhovali užití termodynamické stavové rovnice ve tvaru:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_l, \gamma_s) \quad (86)$$

kde povrchové napětí  $\gamma_{sl}$  (mezi pevnou látkou a kapalinou) by mělo být uvažováno jako funkce povrchové energie kapaliny a povrchové energie ideálního pevného povrchu, tedy hladkého, homogenního, bez trhlinek. Mezifázové napětí zde závisí pouze na hodnotách  $\gamma_l, \gamma_s$ . Stavová rovnice byla zapsána Berthelotem ve tvaru, známým jako Berthelotovo kombinační pravidlo:

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \quad (87)$$

Neumann stanovil rovnici:

$$\gamma_{sl} = \frac{(\gamma_s - \gamma_l)^2}{(1 - 0,015\sqrt{\gamma_s\gamma_l})} \quad (88)$$

S využitím Youngovy rovnice je možné stanovit hodnotu povrchové energie pevné látky:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_l + (0,015\gamma_s - 2)\sqrt{\gamma_s\gamma_l}}{\gamma_l(0,015\sqrt{\gamma_s\gamma_l} - 1)} \quad (89)$$

Zvážíme-li odchylky od geometrického průměru, zavádí se proměnná, která slouží jako korelační faktor. Tento koeficient je označován jako interakční parametr:

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2\Theta\sqrt{\gamma_s\gamma_l} \quad (90)$$

Interakční parametr je pro ideální chování roven 1. Good se pokusil tento parametr vypočítat pomocí statistické termodynamiky, avšak pouze pro relativně jednoduché systémy, které nezahrnují vodíkové vazby a interakce zprostředkovávající přenos náboje. Protože je výpočet pro komplexnější systémy příliš složitý, navrhl Kwok empirický vztah:

$$\Theta = e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (91)$$

kde  $\beta$  značí universální konstantu, která nečíselně rovná hodnotě  $0,0001247(m^2 mJ^{-1})^2$ .

Užitím těchto parametrů dále odvodil:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}} \quad (92)$$

Jestliže je známo povrchové napětí kapaliny, můžeme s využitím Youngovy rovnice stanovit povrchovou energii pevné látky [44] :

$$\cos \theta = 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}} - 1 \quad (93)$$

Tento přístup se stal velmi kontroverzním v mnohých ohledech. V mnoha publikacích zazněl nesouhlas s jeho užíváním. Nejprve, bylo ukázané Morrisonem, že Neumannovy teorie jsou založeny na chybné termodynamice. Jsou považovány za neúplné a rozhodně nejsou univerzální pro kalkulace povrchových napětí. Neumann a spolupracovníci nebrali v potaz většinu chemických příspěvků jako jsou vodíkové vazby, acidobazické interakce, van der Waalsovy vzájemné interakce. Dokonce pro vodu, kde je příspěvek vodíkové vazby kohezní energie a povrchové napětí velmi velký [23], [43], [47].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

K přípravě vzorků pro měření kontaktních úhlů smáčení bylo použito granulového materiálu, ze kterého byly vylišovány zkušební desky. Pro polyethylen byl použit granulát BRALEN RA 2-63 (LDPE) (Slovnaft Polyolefines, s.r.o., Bratislava). Pro polypropylen granulát CHEMOPETROL N 159-93 a pro polystyren to byl KRASTEN 154 (Synthos Kralupy, s.r.o., Kralupy nad Vltavou).

### 5.1 Základní charakteristika použitého materiálu

#### 5.1.1 Polyethylen PE

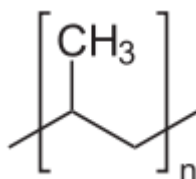
Polyethylen je jeden z nejrozšířenějších termoplastů, který vzniká polymerací ethylenu v přítomnosti katalyzátorů. Patří mezi tzv. polyolefiny, které představují největší skupinu syntetických polymerů, což je způsobeno především snadnou dostupností surovin pro výrobu monomerů. Další kladnou vlastností je jejich nízká cena, lehká zpracovatelnost. Polyethylen je pevná houževnatá látka parafínového vzhledu a omaku, bez chuti a zápa-  
chu. Bod tání je  $104 - 140^{\circ}\text{C}$ . Polyethylenové lineární řetězce se vyznačují symetričností, hladkostí a v důsledku toho schopností snadné krystalizace. Rozdíly ve struktuře PE se projevují v hustotě. Proto rozeznáváme PE o vysoké hustotě (HDPE) a nízké (LDPE). Ře-  
tězce LDPE jsou silně rozvětveny, oproti HDPE, který vykazuje lineární strukturu. Široké použití tohoto termoplastu je například užití jako obalový materiál, ke zhotovení rozmani-  
tých výlisků, trubek, různých profilů, v elektrotechnickém průmyslu, průmyslu chemic-  
kém. Pod obchodním názvem vystupuje PE jako alkathen, polythen, lupolen, nestolen, tenoplax, parowax [53], [54].



Obrázek 27: Polymerace ethylenu za vzniku řetězců polyethylenu [55].

### 5.1.2 Polypropylen PP

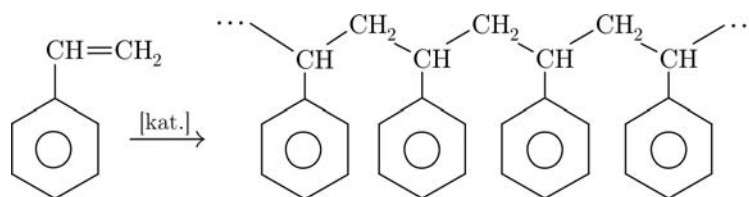
Velmi podobný polyethylenu je polypropylen, patřící také do polyolefinů. Polypropylen je velmi houževnatá, elastická, vysoce prořezitelná látka, bezbarvá, průsvitná termoplastická hmota bez zápachu. Mechanické vlastnosti jsou lepší než u PE a výrazněji se nemění až k teplotě tání ( $165^\circ\text{C}$ ). Za normální teploty je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech. Polypropylen se zpracovává bez přídavku změkčovadel lisováním, vstřikováním, vytlačováním. Lze jej sehnat pod obchodními názvy moplen, pro-fax [53].



Obrázek 28: PP vzniklý polymerací propylenu [55].

### 5.1.3 Polystyren PS

Polystyrén se připravuje polymerací styrénu, obvykle působením peroxydových iniciátorů, a to polymerací blokovou, emulzní, suspenzní nebo roztokovou. Polystyren je tvrdá, pevná hmota, bezbarvá, vynikajících elektrických vlastností, bez zápachu, chemicky inertní. Mechanické vlastnosti polystyrénu závisí ve značné míře na stupni polymerace. Nízkomolekulární polymery jsou křehké a málo pevné. Výšemolekulární mají větší pevnost a jsou houževnatější. Modul pružnosti v tahu a mechanické pevnosti jsou lepší za nízkých teplot. Se stoupající teplotou se zhoršují, zejména nad teplotou  $40^\circ\text{C}$ . Polystyrén se vyznačuje dokonalou odolností proti působení vody a dobrou odolností proti účinku kyselin, zásad i minerálních olejů. V mnoha organických rozpouštědlech je rozpustný (amylacetát, benzen atd.) [53].



Obrázek 29: Polymerace styrénu za vzniku řetězců polystyrenu [55].

## 5.2 Lisování desek

Pod pojmem lisování si lze představit tváření polymerních hmot ve formě účinkem tlaku za pokojové, nebo častěji za zvýšené teploty. Jeho počátky spadají do posledních desetiletí 19. století. Využívá se u termoplastů, reaktoplastů a elastomerů. Podle způsobu provedení rozlišujeme lisování cyklické a kontinuální, vysokotlaké a nízkotlaké. Výchozím materiálem pro lisování může být prášek, vyválcovaná fólie a v našem případě byl použit granulát [31].

### 5.2.1 Podmínky lisování

V průběhu lisování je třeba tvářenou hmotu zahřátím převést do plastického stavu. Zkušební desky byly lisovány v ručním lisu, předem předeřtým na teplotu, která přesahovala teplotu tání daného materiálu. U PE 180°C, po dobu 5min. Navážka byla stanovena na 29g. PP: 225°C, 6min, navážka 27g. PS: 200°C, 5min s navážkou 32g. Nejprve bylo vylisováno několik zkušebních desek, aby bylo nalezeno vhodné optimum lisování pro zvolené lisovací desky o rozměrech 120x120x2 mm. Desky byly připravovány ze zmíněných typů granulátů. Vylisované desky byly po ochladnutí vyjmuty z formy a následně byly nožem vyseknuty samotné zkušební tělesa o rozměrech 120x10x2mm resp. 10x10x2mm. Jediný problém nastal u PS, kdy vysekávání nebylo možné z důvodu popraskání. Proto musely být vzorky nařezány vodním paprskem.



Obrázek 30: Připravené vzorky PE, PP, PS.

## 6 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ

### 6.1 Přístrojové vybavení

Pro lisování bylo použito:

- hydraulický lis,
- ruční lis,
- lisovací desky + rámeček,
- stopky.

Při měření kontaktního úhlu:

- mikropipeta s příslušenstvím,
- Surface Energy Evaluation System (See System),

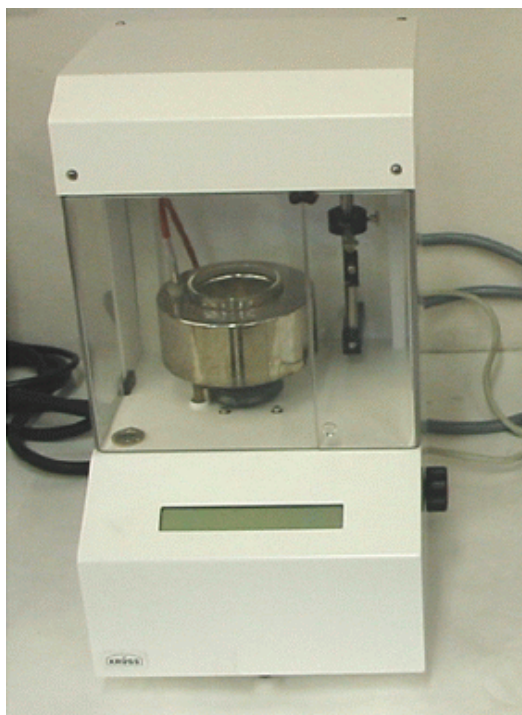


Obrázek 31: *Surface Energy Evaluation System (See System) od Advex Instruments [56].*

Tento přístroj zahrnuje CCD kameru pro záznam tvaru kapky a následnou podporu softwarového vyhodnocení..



- Tensiometr K12 se systémem LabDesk 2.0..



Obrázek 32: Tensiometr K12 [57].

Přístroj od firmy *Krüss* umožňuje měření povrchových napětí kapalin a dynamických kontaktních úhlů smáčení u různých materiálů v definovaných kapalinách. Metoda měření je založena na Wilhelmyho destičkové metodě [56].

ROZSAH PRO MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	0 – 500 MN/M
Rozlišení snímače	0,15 mm
Vážící plocha	110 g s rozlišením 0,1 mg
Dělení stupnice	$\pm 0,01$ mN/m
Maximální zdvih	50 mm
termostatická lázeň	-10 – 100 °C

Tabulka 8: Technická specifikace Tensiometru K12 Krüss.

## 6.2 Použité kapaliny

Jako měřicí kapaliny pro stanovení povrchové energie PP, PE, PS byly použity tři kapaliny: redestilovaná voda po iontové výměně (vodivost  $0,07 \times 10^{-4} S/m$ ), ethylenglykol, glycerol. Obecně platí, že smáčecí kapalina nesmí reagovat s měřeným povrchem. Jinak by výsledky byly značně zkreslené a tudíž nepoužitelné k dalšímu vyhodnocování.

KAPALINA	HUSTOTA $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	VISKOZITA $\eta$ [mPa.s]	POVRCH. NAPĚTÍ $\gamma$ [mN/m]	DISPERZNÍ PODÍL $\gamma^d$ [mN/m]	POLÁRNÍ PODÍL $\gamma^p$ [mN/m]
redestil. VODA (H <sub>2</sub> O)	0,998	1,002	72,8	26,0	46,8
GLYCEROL (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	1,263	924,7	65,2	28,3	36,9
ETHYLENGLYKOL (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	1,109	21,81	47,7	26,4	21,3

Tabulka 9: Základní charakteristika použitých kapalin.

## 6.3 Měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky

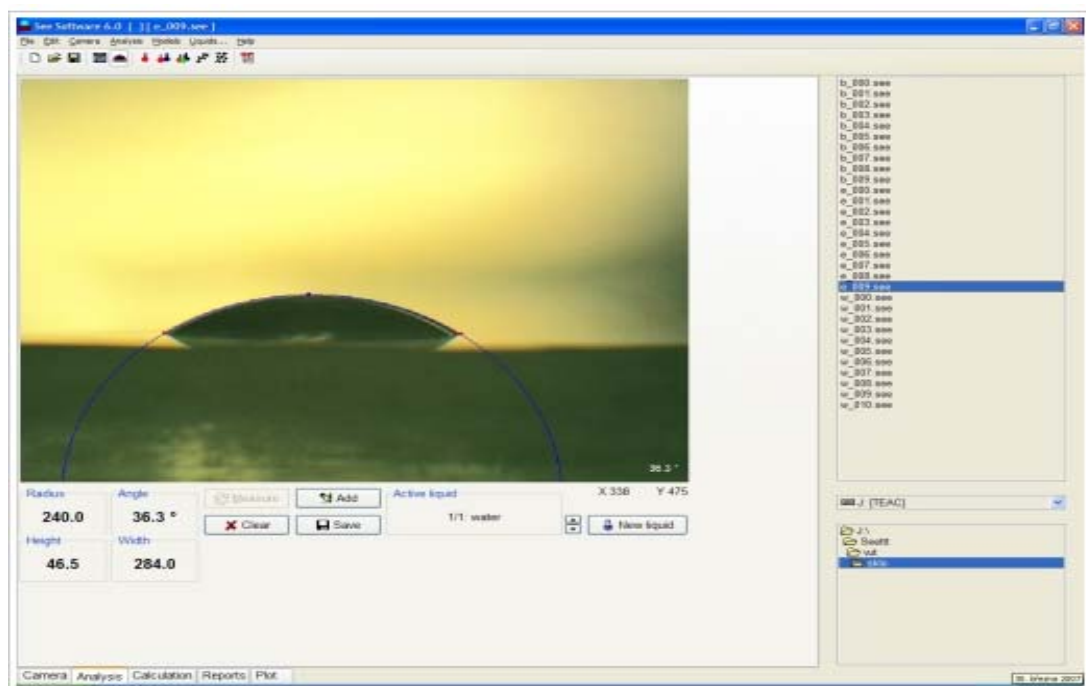
Kapky měřicích kapalin byly nanášeny mikropipetou na povrch polymeru ve formě kapek o objemu 4  $\mu$ l. K následnému vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení byl využit Surface Energy Evaluation System (SEE System).



Obrázek 33: Kapky nanášené mikropipetou na povrch polymeru

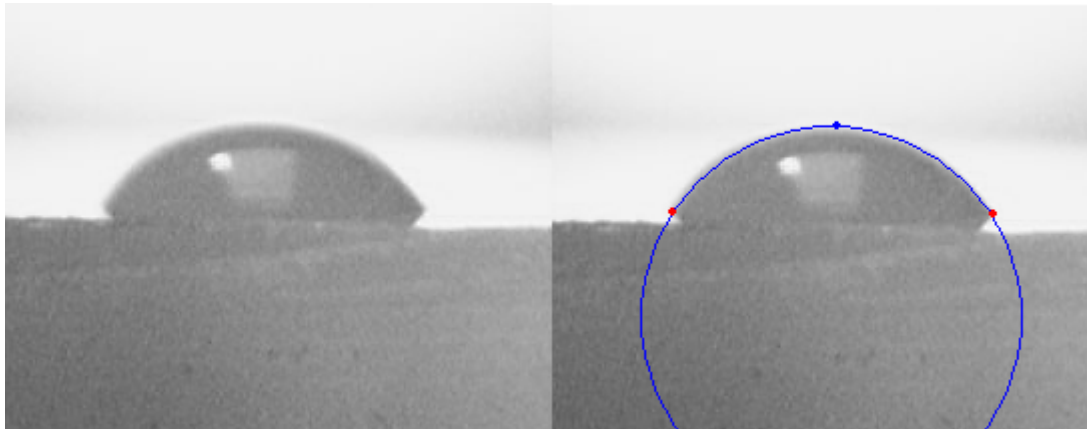
### 6.3.1 Surface Energy Evaluation System (See system)

Jedná se o přístroj pro poměrně rychlé měření statického kontaktního úhlu metodou sedící kapky podpořený CCD kamerou pro počítačové vyhodnocení, jak samotné hodnoty kontaktního úhlu, také možnosti kalkulace povrchové energie, a jejich součásti, využívající různé matematické modely, dle počtu a vlastností zvolených smáčecích kapalin. Systém uvádí možnou chybu měření. Profily kapek je možno exportovat ve formě obrázků jako důkazový materiál.



Obrázek 34: See System softwarové prostředí. Nanesená kapka na studovaném materiálu a zjištění hodnoty kontaktního úhlu metodou 3 bodů [58].

Třemi body je opsána kružnice metodou nejmenších čtverců, která by měla charakterizovat tvar kapky. Je možné přiřadit více bodů, aby co nejlépe vystihovaly tvar kapky. Rovněž se vyznačí rozhraní mezi kapalinou a tuhou látkou. Kontaktní úhel je pak vyhodnocen jako tangenta opsané kružnice.



Obrázek 35: Sedící kapka, vyhodnocená pomocí SEE Systemu.

#### 6.4 Měření kontaktního úhlu smáčení Wilhelmyho destičkovou metodou

Měření bylo prováděno za standardní pokojové teploty  $24,5^{\circ}\text{C}$ . Princip metody byl popsán v kap.3.7.2.2. Zkušební vzorky o rozměrech  $10 \times 10 \times 2\text{mm}$  byly postupně uchyce-ny v čelistech tensiometru. K nastavené hloubce ponoru vzorku do kapaliny (6mm) o známém povrchovém napětí byl vhodně zvolen rozměr kádinky s testovací kapalinou. Soft-warem byla zaznamenávána síla působící na vzorek během ponoření a vynoření vzorku. Kromě grafického vyhodnocení postupujících a ustupujících úhlů (přiloženého v příloze PIII) bylo využito možnosti výpočtu volné povrchové energie s využitím různých matema-tických modelů.

## 7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

V této kapitole se budeme zabývat výsledky měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky, Wilhelmyho destičkovou metodou a na závěr se budou porovnávat vypočtené povrchové energie softwarem See System, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop s využitím různých matematicko-numerických modelů. Pomocí výpočtu z regresní přímky, byla ověřena citlivost a přesnost těchto měření.

### 7.1 Experimentálně naměřené hodnoty kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky

Všechny naměřené hodnoty kontaktních úhlů smáčení jsou uvedeny v příloze P I. V následujících tabulkách jsou již hodnoty zprůměrovány s chybou měření.

PE	
VODA	$(86,9 \pm 1,1)^\circ$
GLYCEROL	$(76,6 \pm 1,0)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(65,4 \pm 0,4)^\circ$

Tabulka 10: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PE, metodou sedící kapky.

PP	
VODA	$(83,0 \pm 0,4)^\circ$
GLYCEROL	$(73,5 \pm 1,4)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(56,5 \pm 0,4)^\circ$

Tabulka 11: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PP, metodou sedící kapky.

PS	
VODA	$(82,9 \pm 0,3)^\circ$
GLYCEROL	$(75,4 \pm 0,5)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(56,2 \pm 0,4)^\circ$

Tabulka 12: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PS, metodou sedící kapky.

## 7.2 Experimentálně naměřené hodnoty kontaktního úhlu Wilhelmyho metodou

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů jsou uvedeny v příloze P II. Rovněž grafické vyhodnocení závislosti síly na hloubce ponoření v příloze PIII. Průměrné hodnoty jsou v tabulkách (13-15).

<b>PE</b>			
	$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	H [°]
VODA	$(88,8 \pm 0,5)^\circ$	$(54,7 \pm 0,4)^\circ$	$(33,8 \pm 0,4)^\circ$
GLYCEROL	$(90,8 \pm 0,7)^\circ$	$(41,8 \pm 1,3)^\circ$	$(49,0 \pm 1,0)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(70,0 \pm 0,8)^\circ$	$(35,3 \pm 1,2)^\circ$	$(54,7 \pm 0,4)^\circ$

Tabulka 13: Hodnoty postupujícího  $\theta_A$  a ustupujícího  $\theta_R$  kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.

<b>PP</b>			
	$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	H [°]
VODA	$(85,1 \pm 0,7)^\circ$	$(50,7 \pm 0,8)^\circ$	$(34,4 \pm 0,7)^\circ$
GLYCEROL	$(86,1 \pm 0,9)^\circ$	$(37,8 \pm 1,5)^\circ$	$(48,3 \pm 1,2)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(63,4 \pm 1,0)^\circ$	$(32,9 \pm 1,7)^\circ$	$(30,5 \pm 1,3)^\circ$

Tabulka 14: Hodnoty postupujícího  $\theta_A$  a ustupujícího  $\theta_R$  kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.

<b>PS</b>			
	$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	H [°]
VODA	$(88,7 \pm 1,5)^\circ$	$(39,1 \pm 1,9)^\circ$	$(49,6 \pm 1,7)^\circ$
GLYCEROL	$(86,0 \pm 1,2)^\circ$	$(27,4 \pm 1,9)^\circ$	$(58,6 \pm 1,6)^\circ$
ETHYLENGLYKOL	$(62,5 \pm 2,6)^\circ$	$(28,7 \pm 3,5)^\circ$	$(16,9 \pm 3,0)^\circ$

Tabulka 15: Hodnoty postupujícího  $\theta_A$  a ustupujícího  $\theta_R$  kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.

### 7.3 Stanovení povrchových energií

Pro stanovení povrchové energie pevné látky z naměřených kontaktních úhlů bylo využito softwaru See System, Secc 1.1. Z dynamického měření kontaktního úhlu bylo využito softwaru Krüss Laboratory desktop.

#### 7.3.1 Vyhodnocení podle OWRK

PE (METODOU OWRK)				
použitý software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
		$[mN/m]$	$[mN/m]$	$[mN/m]$
See System	V+GL	25,82	19,7	6,12
	V+ETGL	24,4	17,53	6,87
	GL+ETGL	24,26	23,58	0,68
	ar. Ø	<b>24,8</b>		
	sm. odch.	0,70		
	ch. měř.	<b>0,49</b>		
Secc 1.1	V+GL	25,57	19,33	6,24
	V+ETGL	24,1	16,73	7,28
	GL+ETGL	24,24	22,41	1,83
	ar. Ø	<b>24,64</b>		
	sm. odch.	0,66		
	ch. měř.	<b>0,47</b>		
Krüss Laboratory desktop	V+GL	37,5	0,8	36,8
	V+ETGL	22,6	17,2	5,4
	GL+ETGL	28,2	27,5	0,7
	ar. Ø	<b>29,4</b>		
	sm. odch.	6,15		
	ch. měř.	<b>4,35</b>		

Tabulka 16: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.

PP (METODOU OWRK)				
software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^p$ [mN / m]
See System	V+GL	27,09	18,79	8,3
	V+ETGL	30,1	23,7	6,4
	GL+ETGL	29,6	28,67	0,93
	ar. Ø	<b>28,9</b>		
	sm. odch.	1,32		
	ch. měř.	<b>0,93</b>		
Secc 1.1	V+GL	28,97	19,55	9,42
	V+ETGL	29,17	22,22	6,95
	GL+ETGL	31,34	27,93	3,41
	ar. Ø	<b>29,8</b>		
	sm. odch.	1,07		
	ch. měř.	<b>0,76</b>		
Krüss Laboratory desktop	V+GL	36,7	0,1	36,6
	V+ETGL	26,8	21,3	5,5
	GL+ETGL	34,5	33,9	0,6
	ar. Ø	<b>32,7</b>		
	sm. odch.	4,24		
	ch. měř.	<b>2,98</b>		

Tabulka 17: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.



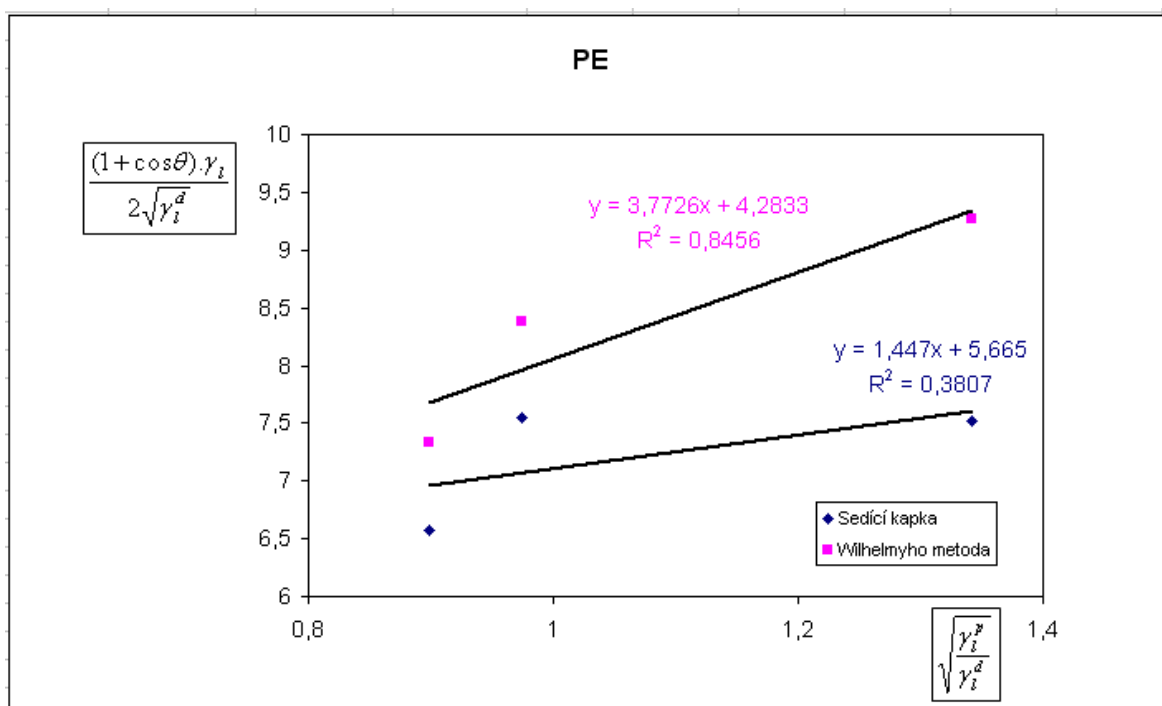
PS (METODOU OWRK)				
software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^p$ [mN / m]
See System	V+GL	35,2	18,03	17,17
	V+ETGL	32,35	25	7,35
	GL+ETGL	34,4	34,14	0,27
	ar. Ø	<b>34</b>		
	sm. odch.	1,2		
	ch. měř.	<b>0,85</b>		
Secc 1.1	V+GL	35,11	19,78	15,32
	V+ETGL	33,36	24,4	8,92
	GL+ETGL	36,67	35,86	0,81
	ar. Ø	<b>35,0</b>		
	sm. odch.	1,35		
	ch. měř.	<b>0,95</b>		
Krüss Laboratory desktop	V+GL	28,2	0,3	28,0
	V+ETGL	29,3	25,8	3,6
	GL+ETGL	48,2	47,4	0,8
	ar. Ø	<b>35,2</b>		
	sm. odch.	9,18		
	ch. měř.	<b>6,49</b>		

Tabulka 18: Povrchové napětí PS vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.

Kromě softwarového vyhodnocení, byl ověřen výpočet povrchové energie polymerů také vyhodnocením grafické závislosti podle OWRK. (viz. kap. 4.3). Jako výchozí data posloužila měření statického kontaktního úhlu, metodou sedící kapky, ale i data získaná dynamickou destičkovou metodou. Hodnoty naměřených postupujících a ustupujících kontaktních úhlů bylo v tomto případě nutno převést na statický kontaktní úhel jednoduchým výpočtem přes průměr jejich kosínů.

$\theta_{ST} [^\circ]$		
PE	PP	PS
$(72,6 \pm 0,41)^\circ$	$(68,9 \pm 0,74)^\circ$	$(66,43 \pm 1,67)^\circ$
$(68,5 \pm 1,02)^\circ$	$(64,6 \pm 2,38)^\circ$	$(61,4 \pm 1,57)^\circ$
$(54,6 \pm 1,01)^\circ$	$(49,9 \pm 1,33)^\circ$	$(48,0 \pm 3,0)^\circ$

Tabulka 19: Hodnoty vypočtených statických kontaktních úhlů smáčení naměřených Wilhelmyho destičkovou metodou.



Graf 6: Vyhodnocení povrchové energie PE podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL).

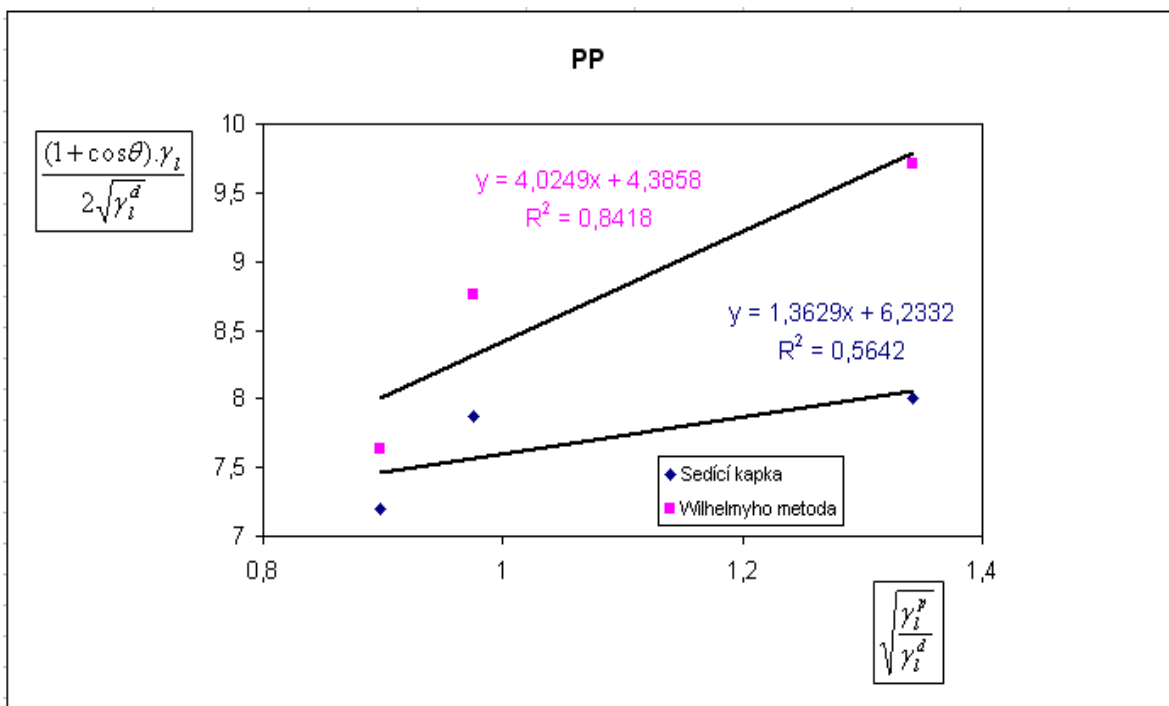
Pro zjištění povrchové energie PE využijeme rovnice regrese, ze které vypočteme disperzní a polární složku. :

$$y = kx + q \quad k = \sqrt{\gamma_s^p} ; q = \sqrt{\gamma_s^d}$$

$$y = 1,447x + 5,665$$

MĚŘENÍ	$\gamma_s$ [mN/m]	$\gamma^d$ [mN/m]	$\gamma^p$ [mN/m]
sedící kapka	34,18	32,09	2,09
Wilhelmyho metoda	32,58	18,35	14,23

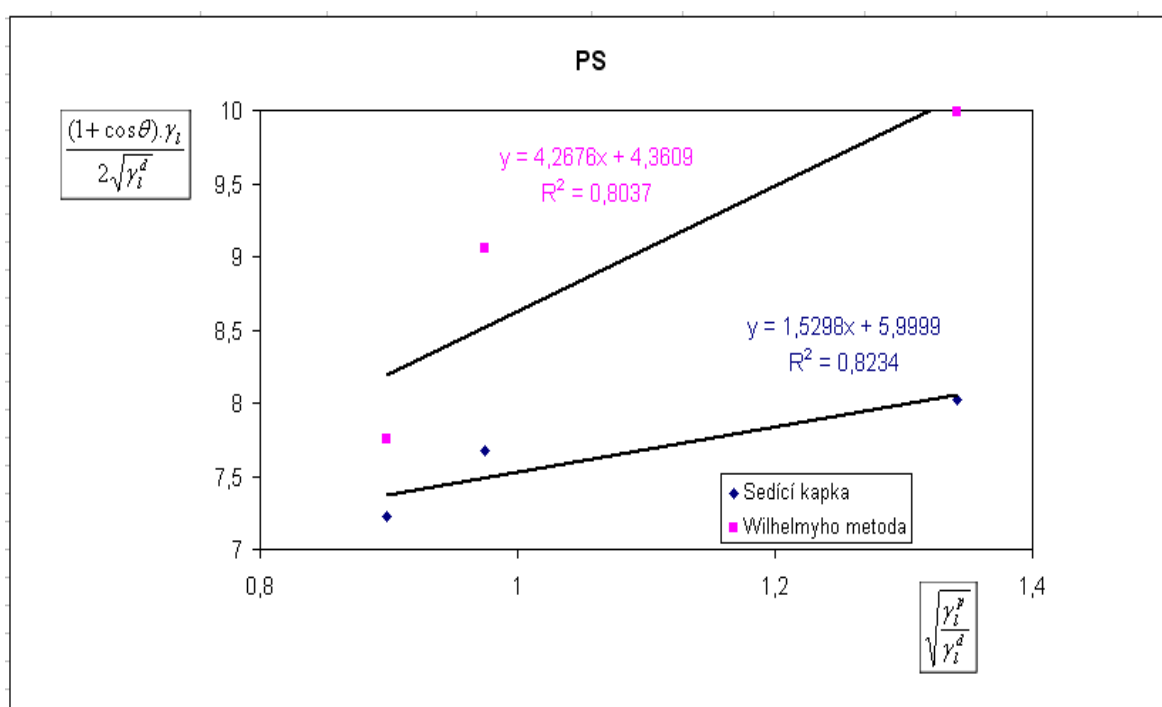
Tabulka 20: Výpočet povrchové energie PE podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL).



Graf 7: Vyhodnocení povrchové energie PP podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL).

MĚŘENÍ	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^p$ [mN / m]
<b>sedící kapka</b>	<b>40,71</b>	38,85	1,86
<b>Wilhelmyho metoda</b>	<b>35,44</b>	19,24	16,20

Tabulka 21: Výpočet povrchové energie PP podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL).



Graf 8: Vyhodnocení povrchové energie PS podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL).

MĚŘENÍ	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^p$ [mN / m]
<b>sedící kapka</b>	<b>38,33</b>	35,99	2,34
<b>Wilhelmyho metoda</b>	<b>37,23</b>	19,02	18,21

Tabulka 22: Výpočet povrchové energie PE podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL).

## 7.3.2 Vyhodnocení podle van Oss

<b>PE (METODOU VAN OSS)</b>					
kombinace kapalin V+GL+ETGL					
software	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^{LW}$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]	$\gamma^+$ [mN / m]	$\gamma^-$ [mN / m]
See System	<b>23,53</b>	16,71	6,82	2,04	5,69
Secc 1.1	<b>32,07</b>	31,91	0,16	0,003	2,15

Tabulka 23: Povrchové napětí PE stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL.

<b>PP (METODOU VAN OSS)</b>					
kombinace kapalin V+GL+ETGL					
software	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^{LW}$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]	$\gamma^+$ [mN / m]	$\gamma^-$ [mN / m]
See System	<b>35,63</b>	34,23	1,40	0,09	5,65
Secc 1.1	<b>31,33</b>	28,83	2,5	0,57	2,75

Tabulka 24: Povrchové napětí PP stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL.

<b>PS (METODOU VAN OSS)</b>					
kombinace kapalin V+GL+ETGL					
software	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^{LW}$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]	$\gamma^+$ [mN / m]	$\gamma^-$ [mN / m]
See System	<b>44,97</b>	43,06	1,91	0,16	5,86
Secc 1.1	<b>27,46</b>	22,98	4,48	1,53	3,28

Tabulka 25: Povrchové napětí PS stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL.

## 7.3.3 Vyhodnocení podle Wu

PE (METODOU PODLE WU-HARMONICKÝ)				
software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$	$\gamma^d$	$\gamma^{AB}$
		[mN / m]	[mN / m]	[mN / m]
See System	V+GL	29,65	24,14	5,51
	V+ETGL	22,56	16,66	5,9
	GL+ETGL	27,19	25,21	1,98
	ar. Ø	<b>26,47</b>		
	sm. odch.	2,94		
	ch. měř.	<b>2,08</b>		
Secc 1.1	V+GL	28,47	16,19	12,27
	V+ETGL	27,27	13,49	13,79
	GL+ETGL	29,2	11,49	17,71
	ar. Ø	<b>28,31</b>		
	sm. odch.	0,80		
	ch. měř.	<b>0,57</b>		
Krüss Laboratory desktop	V+GL, V+ETGL, GL+ETGL	<b>25,2</b>	10,2	14,9

Tabulka 26: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU.

PP (METODOU PODLE WU-HARMONICKÝ)				
software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]
See System	V+GL	35,55	26,04	9,51
	V+ETGL	33,38	32,68	0,7
	GL+ETGL	23,56	17,99	5,58
	ar. Ø	<b>30,83</b>		
	sm. odch.	5,22		
	ch. měř.	<b>3,69</b>		
Secc 1.1	V+GL	30,22	15,74	14,48
	V+ETGL	30,85	17,07	13,77
	GL+ETGL	30,41	18,56	11,86
	ar. Ø	<b>30,50</b>		
	sm. odch.	0,26		
	ch. měř.	<b>0,18</b>		
Krüß Laboratory desktop	V+GL, V+ETGL, GL+ETGL	<b>28,3</b>	11,2	17,1

Tabulka 27: Povrchové napětí PP vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU.

PS (METODOU PODLE WU-HARMONICKÝ)				
software	kapaliny	povrchová energie a její komponenty		
		$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]
See System	V+GL	36,44	25,91	10,52
	V+ETGL	34,56	26,01	8,55
	GL+ETGL	34,02	5,13	28,89
	ar. Ø	<b>35,01</b>		
	sm. odch.	1,04		
	ch. měř.	<b>0,74</b>		
Secc 1.1	V+GL	29,36	13,42	15,94
	V+ETGL	30,96	17,21	13,75
	GL+ETGL	30,88	23	7,88
	ar. Ø	<b>30,4</b>		
	sm. odch.	0,74		
	ch. měř.	<b>0,52</b>		
Krüß Laboratory desktop	V+GL, V+ETGL, GL+ETGL	<b>28,9</b>	14,1	14,8

Tabulka 28: Povrchové napětí PS vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU.

### 7.3.4 Vyhodnocení pomocí stavové rovnice

Při vyhodnocení vycházíme ze stavové rovnice ve tvaru:  $\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}}$ . Z této

rovnice si vyjádříme a vypočítáme  $\gamma_s$ .



VYUŽITÍ STAVOVÉ ROVNICE- SEDÍČÍ KAPKA			
	$\gamma_s$ [mN/m]		
	PE	PP	PS
V	20,22	22,91	22,98
GL	24,73	26,87	25,55
ETGL	23,92	28,72	28,88
Ar. Ø	<b>22,96</b>	<b>26,17</b>	<b>25,8</b>
Sm. od.	2,00	2,40	2,40
Ch. měř.	<b>1,41</b>	<b>1,70</b>	<b>1,70</b>

Tabulka 29: Povrchová energie materiálů  
vypočtená ze stavové rovnice.

Využití stavové rovnice je možno aplikovat i na data naměřená Wilhelmyho destičkovou metodou, kde je postup obdobný. Z průměrných hodnot  $\gamma_A$ ,  $\gamma_R$  byl stanoven průměr jejich kosínů, následně zprůměrována hodnota volné povrchové energie pro daný materiál. Dílčí výsledky jsou k dispozici v příloze P II.

VYUŽITÍ STAVOVÉ ROVNICE- WILHELMYHO METODA			
	$\gamma_s$ [mN/m]		
	PE	PP	PS
V	32,15	34,99	31,88
GL	32,75	35,40	38,34
ETGL	30,40	32,64	33,64
Ar. Ø	<b>31,77</b>	<b>34,34</b>	<b>34,62</b>
Sm. od.	0,99	1,22	2,73
Ch. měř.	<b>0,70</b>	<b>0,86</b>	<b>1,93</b>

Tabulka 30: Povrchová energie materiálů  
vypočtená ze stavové rovnice.

#### 7.4 Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu

Harkinsův rozestírací koeficient je ukazatelem toho, jak se kapalina rozestírá na pevném povrchu. Při jejím výpočtu vycházíme ze stanovení adhezní a kohezní práce. Pro výpočet kohezní práce použijeme vztah (49)  $W_k = 2\gamma_{lg}$ . Adhezní práce je dána rovnicí (51)  $W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls}$ . Využitím Youngovy rovnice vztah upravíme na tvar  $W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg}(1 + \cos\theta)$ . Kapalina se na tuhém povrchu bude rozestírat pokud bude Harkinsův rozestírací koeficient větší než nula. Ten je definován jako rozdíl adhezní a kohezní práce:  $S_r = W_a - W_k$ , jak udává rovnice (53). Z vypočítaných hodnot je patrné, že Harkinsův rozestírací koeficient je menší než nula. Tudíž se kapalina rozestírat nebude.

PE			
	VODA	GLYCEROL	ETHYLENGLYKOL
$W_k$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	145,6	130,4	95,4
$W_a$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	76,74	80,31	67,56
$S_r$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	<b>-68,86</b>	<b>-50,09</b>	<b>-27,84</b>

Tabulka 31: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu.

PP

	VODA	GLYCEROL	ETHYLENGLYKOL
$W_k$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	145,6	130,4	95,4
$W_a$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	81,67	83,72	74,03
$S_r$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	<b>-63,93</b>	<b>-46,68</b>	<b>-21,37</b>

Tabulka 32: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu pro PP.

<b>PS</b>			
	VODA	GLYCEROL	ETHYLENGLYKOL
$W_k$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	145,6	130,4	95,4
$W_a$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	81,80	81,63	74,24
$S_r$ [mJ / m <sup>2</sup> ]	<b>-63,80</b>	<b>-48,77</b>	<b>-21,16</b>

Tabulka 33: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu pro PS.

## 8 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Při měření statických kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky pro PE, PP, PS byly posuzovány 3 testovací kapaliny: redestilovaná voda, glycerol a ethylenglykol. Měření bylo opakováno 10× pro každou testovací kapalinu a materiál, kde chyba měření nepřesáhla 1,1°. Tyto údaje jsou uvedeny v příloze PI. Z tabulek (10-12) je zřejmé, že pro PE jsou vyšší kontaktní úhly smáčení než u ostatních polymerů (PP,PS) a to i v případě, že se změnila testovací kapalina.

Při měření dynamických kontaktních úhlů smáčení Wilhelmyho metodou pro PE, PP, PS byly také posuzovány stejné testovací kapaliny jako u statického měření. Měření bylo opakováno 5× pro každou testovací kapalinu a materiál. Výsledkem dynamického měření byly hodnoty postupujícího, ustupujícího kontaktního úhlu a hystereze. Hodnota ustupujícího kontaktního úhlu smáčení je méně konzistentní než postupujícího kontaktního úhlu smáčení. Naměřené údaje jsou uvedeny v příloze PII a tabulkách (13-15).

Z experimentálně stanovených hodnot kontaktního úhlu statickou a dynamickou metodou byly dále počítány volné povrchové energie tuhých látek (polymerů) aplikací numerických modelů Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), van Oss, Wu a pomocí stavové rovnice. Vypočítané hodnoty volných povrchových energií byly konfrontovány s tabulkovými hodnotami, byla posuzována jejich správnost, podíl disperzních a polárních komponent resp.  $\gamma^{LW}$  Lifshitz-van der Waalsova komponenta volné povrchové energie, elektron-akceptorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie  $\gamma^+$  a elektron-donorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie  $\gamma^-$ .

MATERIÁL	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^d$ [mN / m]	$\gamma^p$ [mN / m]
PE	<b>33,65</b>	<b>33,37</b>	<b>0,40</b>
PP	<b>31,30</b>	<b>30,40</b>	<b>0,88</b>
PS	<b>41,01</b>	<b>39,07</b>	<b>1,94</b>

Tabulka 34: Tabelované hodnoty volné povrchové energie vybraných typů polymerů [59], [60].

MATERIÁL	$\gamma_s$ [mN / m]	$\gamma^{LW}$ [mN / m]	$\gamma^{AB}$ [mN / m]	$\gamma^+$ [mN / m]	$\gamma^-$ [mN / m]
PE	36,30	35,20	1,10	0,20	1,50
PP	34,10	31,30	2,80	0,80	2,50
PS	41,90	41,40	0,460	0,110	0,490

*Tabulka 35: Tabelované hodnoty povrchové energie a jejich komponent vybraných polymerů podle van Osse [61], [62].*

Předpokladem výsledku povrchové energie tuhé látky nepolárního charakteru je malý podíl polární složky. Z dosažených výsledků je patrný projev limitací výpočetních metod, kde záleží na kombinaci testovacích kapalin. U vyšších hodnot povrchové energie je problém zajistit kapaliny s dostatečnou hodnotou povrchového napětí. Výsledky měření pomocí OWRK vyšly v porovnání s tabelovými hodnotami nejlépe pro kombinaci kapalin glycerol a ethylenglykol ve všech softwarech - viz. tab. (16-18). Při použití lineární regrese, pro ověření parametru spolehlivosti pro dynamické a statické kontaktní úhly smáčení svědčí o tom, že statická metoda má lepší výsledky v porovnání s tabelovanými, ale nepotvrzuje to parametr spolehlivosti ( $R^2=0,3807$ ,  $R^2=0,5642$ ,  $R^2=0,8234$ ) viz. grafy (6-8). Takže je velice diskutabilní, jestli je tato metoda vhodná pro stanovení povrchové energie. Podle van Osse byly výsledky měření velice podobné s tabelovanými, hlavně v případě vyhodnocování pomocí programu Secc 1.1 pro PE a PP viz. tab. (23-25). Výsledky získané pomocí metody Wu byly ve velkém rozsahu hodnot viz. tab. (26-28), což v tomto případě ukazuje na nevhodnost použití této metody. Na závěr byla použita stavová rovnice, kde je vidět, že statickým měřením se nepodařilo přiblížit hodnotám povrchových energií shodné s tabelovými viz. tab. (29). Naproti tomu výsledky z dynamického měření kontaktních úhlů smáčení byly více podobné tabelovaným hodnotám viz. tab. (30).

## ZÁVĚR

V teoretické části byl popsán úvod do problematiky smáčení, důkladně prostudována charakteristika fáze, fázového rozhraní a skupenství. Byl objasněn pojem povrchová a mezifázová energie, resp. povrchové a mezifázové napětí. Další studie byla zaměřena na povrchy pevné, tuhé látky, jejich základní charakteristiky z pohledu morfologie. Další kapitola teoretické části se zabývala experimentálními metodám stanovení povrchové energie, protože v současné době není známá žádná přímá metoda, jak určit volnou povrchovou energii pevných látek. Ovšem využitím nepřímých empirických metod založených především na měření kontaktního úhlu smáčení je možné dospět k hodnotě povrchové energie tuhé látky. Bez zmínky nezůstaly ani praktické aplikace využití měření kontaktního úhlu smáčení v průmyslu a běžném životě. Praktická část byla zaměřena v první fázi na měření kontaktního úhlu smáčení, předem vylisovaných desek. Jako materiál byl použit nízkohustotní PE, dále PP a PS. Za smáčecí kapaliny byly vybrány redestilovaná voda, glycerol a ethylenglykol. Kontaktní úhel byl vyhodnocován pomocí CCD kamery, jako součást See Systemu. Princip měření byl svou povahou považován za statickou metodou. Naopak dynamicky bylo označeno měření Wilhelmyho destičkovou metodou, kdy přistupujícího a ustupujícího kontaktního úhlu smáčení bylo dosahováno ponořováním a vytahováním destičky polymeru z kapaliny o známém povrchovém napětí. Ověřen byl také Harkinsův rozestírací koeficient, který potvrdil nerozestírání kapalin. Získaná data kontaktních úhlů byla použita k výpočtům volné povrchové energie. Porovnávány byly různé matematicko numerické přístupy: Wu, van Oss, vyžití stavové rovnice, Owens–Wendt–Rabel–Kaelble. Výsledky byly zhodnoceny jak softwarově (See System, Secc 1.1, Kruss Laboratory desktop, tak jednoduchým výpočtem). Diskutován byl vliv kombinace použitých smáčecích kapalin (V+GL+ETGL). Ze získaných výsledků plyne, že jako nejvhodnější metoda se osvědčila teorie podle van Oss a Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe při kombinaci kapalin glycerol a ethylenglykol. Ostatní metody se jeví jako nevyhovující, kdy získaná data vykazovala velký rozptyl.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*.  
Vydavatelství VŠCHT 2005, Praha. ISBN 80-7080-579-X.
- [2] Artemis: *Učební texty - Fázové přechody*. Přf OU, Katedra fyziky.  
[online]. [cit. 2010-1-9]. Dostupný z WWW:  
<[http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199\\_2%20Fazove%20prechody.pdf](http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf)>
- [3] MALIJEVSKÝ A., NOVÁK J.P., LABÍK S., MALIJEVSKÁ I.: *Breviář z fyzikální chemie*. VŠCHT [online]. 2001, [cit. 2010-4-3]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>>
- [4] BARTOVSKÁ L.: *Učební texty - Fázová rozhraní*. Fyzikální a koloidní chemie.  
Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha [online].2009, [cit. 2010-2-12]. Dostupný z  
<<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/08-Fazova-rozhrani.pdf>>
- [5] OPATRŇY T.: *Učební texty - Fáze a fázové přechody*. Termodynamika a statistická fyzika. Katedra teoretické fyziky. Přf UP Olomouc [online].2008, [cit. 2010-2-10].  
Dostupný z WWW: <<http://www.ktf.upol.cz/tom/statfyz/predn-faze.pdf>>
- [6] Kmlinux: *Učební texty - Molekulární pohled*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-1-20]. Dostupný z WWW:  
<<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/02-Molekularni-pohled.doc>>
- [7] NOVÁK J. a kol.: *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. vydání,  
VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [8] RYBNIKÁŘ F.: *Makromolekulární chemie*. FT Zlín, VUT Brno 2000. ISBN 80-2141556-8.
- [9] ŠŇUPÁREK J.: *Makromolekulární chemie*. FCHT UP 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.

- [10] HOBZA P., ZAHRADNÍK R.: *Mezimolekulové komplexy*. Academia, Praha 1988.
- [11] KLIKORKA J., HÁJEK B., VOTINSKÝ J.: *Obecná a anorganická chemie*. 2. vydání, SNTL, Praha 1989.
- [12] CHAN CH. M.: *Polymer Surface Modification and Characterization*. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7.
- [13] Podpora výuky fyziky a chemie formou prezentace: *www stránky projektu* [online]. [cit. 2010-2-19]. Dostupný z WWW: <[http://www.prezentace-fyzika-chemie.wz.cz/fyzikasedm/vlastnosti\\_kapalin\\_povrchove\\_napeti.ppt](http://www.prezentace-fyzika-chemie.wz.cz/fyzikasedm/vlastnosti_kapalin_povrchove_napeti.ppt)>
- [14] VIKOVÁ M.: *Učební texty – prezentace pdf*. Katedra textilních materiálů. TU Liberec [online]. [cit. 2010-3-6]. Dostupný z WWW: <[http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni\\_stranky/vikova.martina/teaching/9smac1.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/9smac1.pdf)>
- [15] Kmlinux: *Učební texty - Pevné povrchy*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-1-20]. Dostupný z WWW: <<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/17-PovrchPevne.doc>>
- [16] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. VŠCHT Praha [Online]. 2005. [Cit. 2010-3-8] ]. Dostupný z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/mereni\\_povrchove\\_energie\\_pevnych\\_latek.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_povrchove_energie_pevnych_latek.html)>
- [17] ŠČUKIN E.D., PERCOV A.V., AMELINOVÁ E.A.: *Koloidní chemie*. Academia, Praha 1990. ISBN: 80-200-0259-6.
- [18] NOVÁK J.P. a kol.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT, Praha 2001. ISBN: 80-7080-436-X
- [19] TOMKOVÁ E.: *Učební texty - Struktura povrchu*. Fyzika povrchů. Katedra elektroniky a vakuové fyziky. MFF UK Praha [online]. 2002, [cit. 2010-1-25]. Dostupný z WWW: <[http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika\\_povrchu/1\\_Struktura\\_povrchu.pdf](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf)>



- [20] MATOLÍN V.: *Povrchy pevných látek*. Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí. Metody přípravy povrchů pro fyzikální elektroniku. MFF UK Praha [online]. 2002, [cit. 2010-2-10]. Dostupný z WWW: <[http://physics.mff.cuni.cz/win.cs/kfpp/skripta/evf075/povrchy\\_p2.doc](http://physics.mff.cuni.cz/win.cs/kfpp/skripta/evf075/povrchy_p2.doc)>
- [21] BUMBÁLEK L.: *Vytváření nového povrchu a jeho význam pro funkční vlastnosti součástí vyrobených z ocelí a titanových slitin*. Disertační práce, VUT Brno, 1999.
- [22] *ABC lepidla: stránky firmy* [online]. [cit. 2010-3-11]. Dostupný z WWW: <[http://www.abclepidla.cz/pdfs/Zaklady\\_teorie\\_lepeni.pdf](http://www.abclepidla.cz/pdfs/Zaklady_teorie_lepeni.pdf)>
- [23] ERBIL H. Y.: *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3.
- [24] ŠIMEK L., HRNČIŘÍK J.: *Fyzikální chemie I*. UTB Zlín 2005. ISBN 80-7318324-2.
- [25] Kmlinux: *Učební materiály – Smáčení*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-2-24]. Dostupný z WWW: <<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/09-Smaceni.pps>>
- [26] BÁRTKOVÁ H., KLUSOŇ P.: *Prezentace pdf - Stanovení povrchové snášivosti tenkých vrstev a odbourávání povrchově vázaných nečistot*. Ústav organické technologie. VŠCHT Praha [online]. 2009, [cit. 2010-3-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labchcht-001/n150013-b6.pdf>>
- [27] SHAW R. J.: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th ed., Butterworth Heinemann, Eastbourne 1992. ISBN 0-7506-1182-0.
- [28] LABÍK S., BUREŠ M., CHUCHVALEC P., KOLAF A J., NOVÁK J., ŘEHÁK K.: *Příklady z fyzikální chemie*. VŠCHT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-3-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/fch/prikkladnik/prikkladnik/p.12.1.html>>

- [29] *The Leibniz Institute of Polymer Research Dresden: www stránky - Polymerní institut Drážďany* [online]. [cit. 2010-4-15]. Dostupný z WWW: <http://www.ipfdd.de/Contact-angle-Labs.1122.0.html>
- [30] *DataPhysics Instruments GmbH: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-4-10]. Dostupný z WWW: <http://www.dataphysics.de/english/produkte.htm>
- [31] TOMIS F.: *Gumárenská a plastikářská technologie- Zpracovatelské procesy*. 2.vydání. VUT v Brně, Brno 1987.
- [32] Kmlinux: *Učební materiály – Měření KÚS*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-4-5]. Dostupný z WWW: [http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/16-Mereni\\_kontaktneho\\_uhlu/Elevace\\_deska.doc](http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/16-Mereni_kontaktneho_uhlu/Elevace_deska.doc)
- [33] MITTAL K.L.: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. vol. 4, VSP, Boston 2006. ISBN 90-6764-436-6.
- [35] KVÍTEK L., PIKAL P., KOVAŘÍKOVÁ L., HRBÁČ J.: *The study of the wettability of powder inorganic pigments based on dynamic contact angle measurements using wilhelmy metod*. [online]. 2002, Chemica 41, [cit. 2010-4-8]. Dostupný z WWW: <http://publib.upol.cz/~obd/fulltext/Chemica41/CHemica41-3.pdf>
- [36] ADAMSON A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6<sup>th</sup> ed., John Wiley & sons, Los Angeles 1997. ISBN: 0-471-14873-3.
- [37] ČERNÁ M.: *Studium kinetiky nasákavosti papírových obalových materiálů*. FT UTB Zlín [online]. [cit. 2010-4-6]. Dostupný z WWW: [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/loha\\_slo\\_4.pdf?PHPSESSID=437e7bcda57716e71c3bdcb74ba3cb44](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/loha_slo_4.pdf?PHPSESSID=437e7bcda57716e71c3bdcb74ba3cb44)
- [38] *Wikipedia: internetová encyklopedie* [online]. [cit. 2010-4-11]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting>
- [39] Kmlinux: *Učební materiály – Koheze, adheze*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-2-22]. Dostupný z WWW:

- <<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/10a-Koheze-Adheze.pps>>
- [40] *Wikipedia: internetová encyklopedie* [online]. [cit. 2010-2-22]. Dostupný z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile\\_drop\\_technique#The\\_Fowkes\\_Theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique#The_Fowkes_Theory)>
- [41] *Krüss: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-1-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/zisman.html>>
- [42] ZENKIEWICZ M.: *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering (JAMME) [online]. 2007, vol.24, issue 1, [cit. 2010-4-8]. Dostupný z WWW: <[http://www.journalamme.org/papers\\_vol24\\_1/24116.pdf](http://www.journalamme.org/papers_vol24_1/24116.pdf)>. ISSN 1734-8412.
- [43] KWOK D.Y., NEUMANN A.W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 81,167 (1999).
- [44] KREVELEN D.W., NIJENHUIS K.: *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4th ed., Elsevier, Oxford 2009. ISBN: 978-0-08-054819-7.
- [45] BIRDI K. S.: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 3rd ed., CRC Press, Boca Raton 2008. ISBN: 0849373271.
- [46] *Krüss: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-1-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contactangle/models/fowkes.html>>
- [47] GAJDOŠÍKOVÁ R., LAPČÍKOVÁ B., LAPČÍK L. Jr.: *Surface Phenomena and wetting of porous solids*, Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín. Internal communication.
- [48] NETRVALOVÁ A.: *Fyzikální vlastnosti ofsetových barev Inkredible*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2008.
- [49] LAPČÍK L., TOMEČEK P., HORÁKOVÁ V., KUBÍČEK P.: *The effect of plasma modification on the surface tension of CMC and SiO<sub>2</sub> films*. Prepared for publication. Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín.
- [50] *Krüss: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-1-15]. Dostupný z WWW:

- <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/wu.html>>
- [51] *Krüss: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-1-15]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/owrk.html>>
- [52] VIKOVÁ M.: *Učební texty – Snášivost-prezentace pdf*. Katedra textilních materiálů. TU Liberec [online]. [cit. 2010-3-6]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni\\_stranky/vikova.martina/teaching/10s\\_mac2.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/10s_mac2.pdf)>
- [53] KWOK, D.Y.: The usefulness of the Lifshitz–van der Waals:acid–base approach for surface tension components and interfacial tensions. *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999, 156, s. 191-200.
- [52] *Wikipedia: internetová encyklopedie* [online]. [cit. 2010-4-11]. Dostupný z WWW:  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wilhelmy\\_plate.PNG](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wilhelmy_plate.PNG)>
- [53] HAVLÍČEK V., OSTEN M., ŠŇUPÁREK J.: *Přehled plastických hmot*. Druhé vyd., SNTL, Praha 1960. Typ. č.: L16-E1-4-0/6368.
- [54] MLEZIVA J.: *Polymery – struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, Praha 1993. ISBN: 80-901570-4-1.
- [55] *Dictionnaire de l'Académie Française*. 7.ed.[online]. [cit. 2010-4-21]. Dostupný z WWW: <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1353239>
- [56] ŠVORČÍK V., KOLÁŘOVÁ K.: *Goniometrické stanovení povrchové smáčivosti materiálů – lab. úloha*. VŠCHT Praha [Online]. [Cit. 2010-4-21] ]. Dostupný z WWW: <[www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n111043-1.pdf](http://www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n111043-1.pdf)>
- [57] UTB: FT, Ústav fyziky a materiálového inženýrství: *www stránky univerzity*. Zlín [online]. [cit. 2010-4-20]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.ft.utb.cz/czech/ufmi/vybaveni.html>>
- [58] *Advex-instruments: www stránky firmy* [online]. [cit. 2010-4-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.advex-instruments.cz>>

- [59] HAMAGUCHI T., UEKITA T. a kol.: *The Effect of Pressure Sensitive Adhesive Basic Properties for the Application Performance of Adhesive Tape*. Proceeding of the 20th.. Meeting of the Adhesion Soc.. 1997, p.569-571.
- [60] HABENICHT G.: *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen Kap. 6.4*. Buch, 2.Aufl. Berlin, Springer-Verlag.1990, vol.3-540-51878-9, p.229-241.
- [61] FONTAINE-BELLON M.N., MOZES N. a kol.: *A Comparison of Thermodynamic Approaches to Predict the Adhesion of Dairy Microorganisms to Solid Substrata*. Cell Biophysics. 1990, vol.17, p.93-106. ISSN 0163-4992.
- [62] VOLPE DELLA C., SIBONI S.: *Some Reflections on Acid-Base Solid Surface Free Energy Theories*. J. Coll. Interf. Sci..1997, vol.195, p.121-136. ISSN 0021-9797.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Plocha podstavy destičky [ $\text{m}^2$ ]
ABS	Acrylonitrilbutadienstyren
ADSA-D	Axisymmetric drop Shape Analysis – Diameter, Analýza profilu axisymetrické kapky
$\beta$	Univerzální konstanta ( $\beta=0,0001247 [\text{m}^2\text{mJ}^{-1}]^2$ )
CCD Kamera	Charge Coule Device – Obrazová plošná kamera
D	Průměr kapky [m]
d	Výška ponoření [m]
$\varepsilon$	Drsnost povrchu [ $\mu\text{m}$ ]
$\varepsilon_r$	Dielektrická konstanta
F	Síla [N]
$\varphi$	Úhel mezi tangentou a horizontální rovinou [ $^\circ$ ]
G	Gibbsova volná energie [J]
g	Tíhová konstanta [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ]
$\gamma, \sigma$	povrchové napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^+$	elektron-akceptorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^-$	elektron-donorový parametr acido-bazické komponenty volné povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^{(AB)}$	Acido-bazická komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_s^{(AB)}$	Acidobazická komponenta povrchového napětí pevné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^C$	Coulombická složka povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^H$	Komponenta povrchového napětí vodíkových vazeb [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^I$	Indukční složka povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{\text{crit}}$	Kritické povrchové napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]

$\gamma^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_l^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí kapalně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_s^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí pevně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{lg}$	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{ls}$	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a pevně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{sg}$	Povrchové napětí na rozhraní pevně a plynně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^{LW}$	Lifshitz-van der Waalsova komponenta povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^p$	Polární komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
H	Entalpie [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
H	Hystereze kontaktního úhlu smáčení [ $^\circ$ ]
h	Výška kapky [m]
HDPE	High Density Polyethylene - Vysokohustotní polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylene - Nízkohustotní polyethylen
$\mu$	Elektronový dipólmoment
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
P	Obvod destičky [m]
$\pi$	Povrchový tlak [Pa]
PE	Polymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
$r_b$	Poloměr kapky [m]
$\rho$	Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\rho_{(l)}$	Hustota nasycené kapaliny [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\rho_{(g)}$	Hustota páry [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

---

R, R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	Poloměry křivosti [m]
S	Entropie [J.K <sup>-1</sup> ]
S <sub>R</sub>	Harkinsův rozestírací koeficient [mJ.m <sup>-2</sup> ]
SEE SYSTEM	Surface Energy Evaluation System – Systém k vyhodnocení volné povrchové energie
SIMS	Secondary Ion Mass Spektrometry – Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů
θ	Kontaktní úhel smáčení [°]
θ <sub>a</sub>	Postupující kontaktní úhel smáčení [°]
θ <sub>r</sub>	Ustupující kontaktní úhel smáčení [°]
T	Teplota [°C]
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu [°C]
T <sub>m</sub>	Teplota tání [°C]
V, V <sub>0</sub>	Objem kapky [m <sup>3</sup> ]
W <sub>A</sub>	Adhezní práce [kJ]
W <sub>K</sub>	Kohezní práce [kJ]
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Fotoelektronová spektroskopie



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 : Molekula v povrchu, i v objemové fázi.</i> .....	18
<i>Obrázek 2 : Demonstrace molekul v objemové fázi a ve fázovém rozhraní.</i> .....	19
<i>Obrázek 3: Tři příklady orientační interakce permanentních dipólů.</i> .....	21
<i>Obrázek 4: Princip stanovení povrchové energie tuhé látky metodou štěpení.</i> .....	24
<i>Obrázek 5: Princip stanovení povrchové energie tuhé látky metodou nulového tečení.</i> .....	25
<i>Obrázek 6: Rozestírání.</i> .....	31
<i>Obrázek 7: Dobré smáčení.</i> .....	31
<i>Obrázek 8: Špatné smáčení (nesmáčení).</i> .....	32
<i>Obrázek 9: Dokonalé nesmáčení.</i> .....	32
<i>Obrázek 10: Rozestírací smáčení : rozhraní pevná látka – kapalina.</i> .....	33
<i>Obrázek 11: Měření kontaktního úhlu smáčení na nakláněné destičce.</i> .....	37
<i>Obrázek 12: a, přisedlá kapka; b, přilnavající bublina.</i> .....	37
<i>Obrázek 13: Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení.</i> .....	37
<i>Obrázek 14: OCA 20 DataPhysics s PC příslušenstvím pro měření kontaktního úhlu smáčení.</i> .....	38
<i>Obrázek 15: Popis menisku vytvořeného kapalinou A u svíslé stěny pomocí souřadnic <math>x, z</math> (obr.a), <math>R_1</math> a <math>\phi</math> (obr. b).</i> .....	39
<i>Obrázek 16: Vyvažování Wilhelmyho destičky.</i> .....	40
<i>Obrázek 17: Schéma Wilhelmyho metody.</i> .....	41
<i>Obrázek 18: Hystereze kontaktního úhlu při měření smáčivosti Wilhelmyho metodou.</i> .....	41
<i>Obrázek 19: Analýza profilu kapky, h je výška kapky [<math>h = R(1 - \cos \theta)</math>],</i> .....	43
<i>Obrázek 20: Hystereze úhlu smáčení.</i> .....	45
<i>Obrázek 21: Kontaktní úhel smáčení na drsném povrchu.</i> .....	46
<i>Obrázek 22: Kontaktní úhel smáčení na chemicky heterogenním povrchu.</i> .....	47
<i>Obrázek 23: Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení.</i> .....	47
<i>Obrázek 24: Ilustrace k odvození kohezni práce.</i> .....	49
<i>Obrázek 25: Ilustrace k odvození adhezni práce.</i> .....	50
<i>Obrázek 26: Acidobazická interakce – podle Lewisovy teorie kyselin a zásad (1923).</i> .....	62
<i>Obrázek 27: Polymerace ethylenu za vzniku řetězců polyethylenu.</i> .....	69
<i>Obrázek 28: PP vzniklý polymerací propylenu.</i> .....	69
<i>Obrázek 29: Polymerace styrénu za vzniku řetězců polystyrenu.</i> .....	70

---

<i>Obrázek 30: Připravené vzorky PE, PP, PS. ....</i>	<i>71</i>
<i>Obrázek 31: Surface Energy Evaluation Systém (See System) od Advex Instruments. ....</i>	<i>72</i>
<i>Obrázek 32: Tensiometr K12. ....</i>	<i>73</i>
<i>Obrázek 33: Kapky nanášené mikropipetou na povrch polymeru. ....</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 34: See System softwarové prostředí. ....</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 35: Sedící kapka, vyhodnocená pomocí SEE Systemu. ....</i>	<i>76</i>

## SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Oblasti povrchu.</i> .....	29
<i>Tabulka 2: Příklady polárních a nepolárních pevných látek.</i> .....	29
<i>Tabulka 3: Povrchové napětí <math>\gamma_l</math> (mN / m) vybraných kapalin. Jejich disperzní <math>\gamma^d</math> (mN / m) a polární <math>\gamma^p</math> (mN / m) podíl.</i> .....	59
<i>Tabulka 4: Ukázka řešení povrchové energie podle Wu.</i> .....	61
<i>Tabulka 5: Komponenty povrchové energie pro vybrané polymery (mN / m) - povrchové napětí <math>\gamma_s</math> (mN / m), kritická hodnota povrch. napětí (volné povrch. energie) <math>\gamma_c</math> (mN / m), disperzní <math>\gamma^d</math> (mN / m) a polární <math>\gamma^p</math> (mN / m) podíl.</i> .....	61
<i>Tabulka 6: Povrchové napětí vybraných kapalin a jejich komponent</i> .....	64
<i>Tabulka 7: Povrchové napětí vybraných typů polymerů, jejich komponent</i> .....	64
<i>Tabulka 8: Technická specifikace Tensiometru K12 Krüss.</i> .....	73
<i>Tabulka 9: Základní charakteristika použitých kapalin.</i> .....	74
<i>Tabulka 10: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PE, metodou sedící kapky.</i> .....	77
<i>Tabulka 11: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PP, metodou sedící kapky.</i> .....	77
<i>Tabulka 12: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PS, metodou sedící kapky.</i> .....	77
<i>Tabulka 13: Hodnoty postupujícího <math>\theta_A</math> a ustupujícího <math>\theta_R</math> kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.</i> .....	78
<i>Tabulka 14: Hodnoty postupujícího <math>\theta_A</math> a ustupujícího <math>\theta_R</math> kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.</i> .....	78
<i>Tabulka 15: Hodnoty postupujícího <math>\theta_A</math> a ustupujícího <math>\theta_R</math> kontaktního úhlu naměřené Wilhelmyho metodou, stanovená hystereze.</i> .....	78
<i>Tabulka 16: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.</i> .....	79
<i>Tabulka 17: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.</i> .....	80
<i>Tabulka 18: Povrchové napětí PS vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím numerického modelu podle OWRK.</i> .....	81

<i>Tabulka 19: Hodnoty vypočtených statických kontaktních úhlů smáčení naměřených Wilhelmyho destičkovou metodou. ....</i>	82
<i>Tabulka 20: Výpočet povrchové energie PE podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL). ....</i>	83
<i>Tabulka 21: Výpočet povrchové energie PP podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL). ....</i>	84
<i>Tabulka 22: Výpočet povrchové energie PE podle OWRK s využitím rovnice regrese (kombinace kapalin V+GL+ETGL). ....</i>	84
<i>Tabulka 23: Povrchové napětí PE stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL. ....</i>	85
<i>Tabulka 24: Povrchové napětí PP stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL. ....</i>	85
<i>Tabulka 25: Povrchové napětí PS stanovené podle van Osse pro kombinaci kapalin V+GL+ETGL. ....</i>	85
<i>Tabulka 26: Povrchové napětí PE vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU. ....</i>	86
<i>Tabulka 27: Povrchové napětí PP vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU. ....</i>	87
<i>Tabulka 28: Povrchové napětí PS vypočítané pomocí See Systemu, Secc 1.1 a Krüss Laboratory desktop, využitím modelu podle WU. ....</i>	88
<i>Tabulka 29: Povrchová energie materiálů vypočtená ze stavové rovnice. ....</i>	89
<i>Tabulka 30: Povrchová energie materiálů vypočtená ze stavové rovnice. ....</i>	89
<i>Tabulka 31: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu. ....</i>	90
<i>Tabulka 32: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu pro PP. ....</i>	91
<i>Tabulka 33: Stanovení Harkinsova rozestíracího koeficientu pro PS. ....</i>	91
<i>Tabulka 34: Tabelované hodnoty volné povrchové. ....</i>	92
<i>Tabulka 35: Tabelované hodnoty povrchové energie a jejich. ....</i>	93

**SEZNAM ROVNIC**

$v = s - f + 2$  (1)..... 15

$G_m(p, T, N_{m,2}, \dots, N_{m,n}) = \sum_{j=1}^n \mu_{m,j} N_{m,j}$  (2)..... 16

$\mu_{m,j} = \mu_{m,j}(T, p, c_{m,1}, c_{m,2}, \dots, c_{m,n-1}), m = 1, 2, \dots, r.$  (3)..... 17

$\mu_{1,1} = \mu_{2,1} = \dots \mu_{r,1},$   
 $\mu_{1,2} = \mu_{2,2} = \dots \mu_{r,2},$   
 . (4)..... 17  
 .  
 $\mu_{1,n} = \mu_{2,n} = \dots \mu_{r,n},$

$u_{objem} = - \int_r^\infty v \frac{C}{r^6} 4\pi r^2 dr = - \frac{4}{3} \frac{v\pi C}{r^3}.$  (5) ..... 18

$u_{povrch} = - \int_r^\infty v \frac{C}{r^6} 2\pi r^2 dr = - \frac{2}{3} \frac{v\pi C}{r^3}.$  (6) ..... 18

$\mu = qr$  (7) ..... 20

$dW^{rozhr.} = \gamma \cdot dA$  (8)..... 22

$F_o = \gamma \cdot d$  (9)..... 24

$dW = dW_{obj} + dW^{rozhr.} = -pdV + \gamma \cdot dA$  (10)..... 25

$dU = dQ + dW_{obj} + dW^{rozhr.} = dQ - pdV + \gamma \cdot dA$  (11)..... 25

$dU = TdS - pdV + \gamma \cdot dA$  (12)..... 25

$dH = TdS + Vdp + \gamma \cdot dA$  (13) ..... 25

$dF = -SdT - pdV + \gamma \cdot dA$  (14)..... 25

$dG = -SdT + Vdp + \gamma \cdot dA$  (15)..... 26

$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{V,S}$  (16) ..... 26

$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + \gamma = Q_T^{rozhr.} + \gamma$  (17) ..... 26

$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A$  (18) ..... 26

$Q_T^{rozhr.} = -T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A$  (19) ..... 26

$\frac{d}{dT} = [\gamma(V_m^{(l)})^{2/3}] = konst.$	(20)	27
$\gamma(V_m^{(l)})^{2/3} = k(T_c - T - \delta)$	(21)	27
$[P] = \frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{\rho^{(l)} - \rho^{(g)}}$	(22)	27
$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} + \sum dEp = 0$	(23)	30
$\sum \gamma_{ij} dA_{ij} = 0$	(24)	30
$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta$	(25)	31
$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$	(26)	31
$S = -\Delta G_S / A = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg})$	(27)	33
$dG = \gamma_{sl} dA + \gamma_{lg} dA \cos \theta - \gamma_{sg} dA$	(28)	33
$W_a = -\Delta G_a / A = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl}$	(29)	34
$W_a = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta)$	(30)	34
$-\Delta G_i = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta$	(31)	34
$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$	(32)	34
$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma}$	(33)	38
$\Delta p(x, z) = (p_B - p_A) = \Delta \rho \cdot g \cdot z = \frac{\gamma}{R_1}$	(34)	39
$\frac{1}{R_1} = \frac{d \cos \theta}{dz}$	(35)	39
$F_{(x)} = mg + P\gamma \cos \theta - \varphi gV$	(36)	40
$h = R(1 - \cos \theta)$	(37)	42
$r_b = R \cdot \sin \theta$	(38)	42
$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$	(39)	42
$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}$	(40)	42

$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1 + \cos \theta)}{\pi(2 + \cos \theta)}$	(41)	43
$\frac{D^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}$	(42)	44
$H = \theta_A - \theta_R$	(43)	44
$\cos \theta = \varepsilon \cdot \cos \theta_{zd}$	(44)	45
$\cos \theta_{zd} = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2$	(45)	46
$\gamma_{s0} - \gamma_{sg} = \pi$	(46)	47
$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_{s0} - \pi - \gamma_{sl}$	(47)	47
$W_k = 2\gamma_{AC}$	(48)	49
$W_k = 2\gamma_{lg}$	(49)	49
$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} = \gamma_{AC}(1 + \cos \theta)$	(50)	49
$W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta)$	(51)	49
$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB}$	(52)	50
$S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$	(53)	50
$S_{l/s} = \gamma_{lg} - \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta)$	(54)	50
$\cos \theta = 1 + b \cdot (\gamma_{crit.} - \gamma_l)$	(55)	51
$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D$	(56)	53
$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^{AB} + \gamma^H + \dots$	(57)	53
$\gamma = \gamma^D + \gamma^N$	(58)	53
$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$	(59)	54
$\gamma_{sl} = \gamma_s - \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \gamma_l - \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}$	(60)	54
$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}$	(61)	54
$\cos \theta + 1 = 2\sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l^d}$	(62)	54
$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}} - 1$	(63)	54
$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l^d}$	(64)	54

$$W_A^d = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (65) \dots\dots\dots 55$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right) \quad (66) \dots\dots\dots 55$$

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (67) \dots\dots\dots 56$$

$$W_A^p = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^p} \quad (68) \dots\dots\dots 56$$

$$W_A^p = 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (69) \dots\dots\dots 56$$

$$W_A = W_A^d + W_A^p + W_A^h \quad (70) \dots\dots\dots 57$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h}\right) \quad (71) \dots\dots\dots 57$$

$$W_A^h = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right) \quad (72) \dots\dots\dots 57$$

$$W_A^h = 2\sqrt{\gamma_l^h \cdot \gamma_s^h} \quad (73) \dots\dots\dots 57$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (74) \dots\dots\dots 57$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (75) \dots\dots\dots 58$$

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (76) \dots\dots\dots 58$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4\left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}\right) \quad (77) \dots\dots\dots 59$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 4\left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}\right) \quad (78) \dots\dots\dots 59$$

$$(b_1 + c_1 - a_1) \gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_1 (b_1 - a_1) \gamma_s^d + b_1 (c_1 - a_1) \gamma_s^p - a_1 b_1 c_1 = 0 \quad (79) \dots\dots\dots 59$$

$$(b_2 + c_2 - a_2) \gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_2 (b_2 - a_2) \gamma_s^d + b_2 (c_2 - a_2) \gamma_s^p - a_2 b_2 c_2 = 0 \quad (80) \dots\dots\dots 60$$

$$a_1 = \frac{1}{4} \gamma_{l,1} (\cos \theta_1 + 1)$$

$$b_1 = \gamma_{l,1}^d \quad (81) \dots\dots\dots 60$$

$$c_1 = \gamma_{l,1}^p$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \gamma_{l,2} (\cos \theta_2 + 1)$$

$$b_2 = \gamma_{l,2}^d \quad (82) \dots\dots\dots 60$$

$$c_2 = \gamma_{l,2}^p$$



$\gamma^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-}$	(83).....	62
$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$	(84).....	63
$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left( \sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right)$	(85).....	63
$\gamma_{sl} = f(\gamma_l, \gamma_s)$	(86).....	65
$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}}$	(87).....	65
$\gamma_{sl} = \frac{(\gamma_s - \gamma_l)^2}{(1 - 0,015 \sqrt{\gamma_s \gamma_l})}$	(88).....	65
$\cos \theta = \frac{\gamma_l + (0,015 \gamma_s - 2) \sqrt{\gamma_s \gamma_l}}{\gamma_l (0,015 \sqrt{\gamma_s \gamma_l} - 1)}$	(89).....	65
$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2 \Theta \sqrt{\gamma_s \gamma_l}$	(90).....	65
$\Theta = e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}$	(91).....	65
$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}}$	(92).....	66
$\cos \theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}} - 1$	(93).....	66

**SEZNAM GRAFŮ**

<i>Graf 1: Stanovení kritického povrchového napětí <math>\gamma_{crit.}</math></i> .....	51
<i>Graf 2: měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin</i> .....	52
<i>Graf 3: Stanovení disperzní frakce pomocí Fowkes metody</i> .....	55
<i>Graf 4: Stanovení polární složky povrchové energie podle Fowkese</i> .....	56
<i>Graf 5: Určení disperzní a polární komponenty povrchového napětí pevných látek</i> .....	58
<i>Graf 6: Vyhodnocení povrchové energie PE podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL)</i> .....	82
<i>Graf 7: Vyhodnocení povrchové energie PP podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL)</i> .....	83
<i>Graf 8: Vyhodnocení povrchové energie PS podle OWRK užitím statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení (komb. kapalin V+GL+ETGL)</i> .....	84

## SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: Data kontaktních úhlů smáčení získaná pomocí See Systemu.

PŘÍLOHA P II: Měření pomocí Wilhelmyho destičkové metody.

PŘÍLOHA P III: Grafické vyhodnocení pomocí Wilhelmyho destičkové metody.

**PŘÍLOHA P I: DATA KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ ZÍSKANÁ  
POMOCÍ SEE SYSTEMU**

<b>PE</b>			
n	VODA [°]	GLYCEROL [°]	ETHYLENGLYKOL [°]
1	85,4	79,5	65,4
2	90,1	75,3	66,9
3	81,5	81,2	64,6
4	92,8	72,1	65,5
5	85,2	78,5	66,2
6	85,2	80,2	67,6
7	89,8	72,2	63,8
8	87,8	76,2	65,1
9	84,3	76,6	65,6
10	87,0	74,4	63,5
Arit. průměr	<b>86,9</b>	<b>76,6</b>	<b>65,4</b>
Sm. odchylka	3,15	3,04	1,20
Chyba měření	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>	<b>0,4</b>

<b>PP</b>			
n	VODA [°]	GLYCEROL [°]	ETHYLENGLYKOL [°]
1	82,1	76,9	56,7
2	84,0	75,6	55,2
3	83,6	78,0	58,4
4	81,4	70,7	56,9
5	85,5	73,8	58,9
6	82,8	63,3	55,8
7	82,9	74,7	55,5
8	82,7	75,3	55,8
9	83,5	70,6	55,2
10	81,7	76,4	56,8
Arit. průměr	<b>83,0</b>	<b>73,5</b>	<b>56,5</b>
Sm. odchylka	1,13	4,12	1,23
Chyba měření	<b>0,4</b>	<b>1,4</b>	<b>0,4</b>

<b>PS</b>			
n	VODA [°]	GLYCEROL [°]	ETHYLENGLYKOL [°]
1	83,6	73,7	57,4
2	81,6	74,9	56,8
3	84,0	73,9	57,7
4	84,0	75,0	55,1
5	83,9	77,5	56,3
6	83,9	77,0	56,9
7	82,4	77,3	55,7
8	81,8	76,2	56,2
9	81,7	73,8	55,5
10	82,6	74,8	53,9
Arit. průměr	<b>82,9</b>	<b>75,4</b>	<b>56,2</b>
Sm. odchylka	1,0	1,4	1,1
Chyba měření	<b>0,3</b>	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>

## PŘÍLOHA P II: MĚŘENÍ POMOCÍ WILHELMYHO DESTIČKOVÉ METODY

<b>1. PE-VODA</b>						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,88	1,98	87,3	55,2	19,96	44,90
2	20,19	1,9	89,2	53,9	18,71	45,96
3	20,14	1,95	88,2	54,5	19,36	45,47
4	19,94	1,93	90,2	55,8	18,07	44,41
5	20,03	1,96	89,2	53,9	18,71	45,96
Ar. Ø	<b>20,04</b>	<b>1,94</b>	<b>88,8</b>	<b>54,7</b>	<b>18,96</b>	<b>45,34</b>
Sm. Odch.	0,12	0,03	0,99	0,74	0,64	0,61
Ch. měř.	<b>0,06</b>	<b>0,01</b>	<b>0,45</b>	<b>0,37</b>	<b>0,32</b>	<b>0,3</b>

<b>1. PE-GLYCEROL</b>						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	20,07	1,87	91,1	40,5	15,68	50,51
2	20,15	2,03	90,8	40,4	15,85	50,58
3	20,11	2,07	91,7	40	15,35	50,84
4	20,35	1,86	88	41,3	17,46	49,99
5	20,23	1,97	92,3	46,9	15,02	46,18
Ar. Ø	<b>20,18</b>	<b>1,96</b>	<b>90,8</b>	<b>41,8</b>	<b>15,87</b>	<b>49,62</b>
Sm. Odch.	0,10	0,08	1,48	2,57	0,84	1,74
Ch. měř.	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>0,74</b>	<b>1,29</b>	<b>0,42</b>	<b>0,87</b>

<b>1. PE-ETHYLENEGLYKOL</b>						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,82	2,07	71,8	36,5	20,54	38,80
2	20,34	1,99	70,6	36,1	21,16	38,98
3	19,91	1,99	71,1	37,5	20,90	38,35
4	20,1	1,94	69,5	35,6	21,74	39,20
5	20,23	2,03	67,1	30,6	23,01	41,29
Ar. Ø	<b>20,08</b>	<b>2,00</b>	<b>70,0</b>	<b>35,3</b>	<b>21,47</b>	<b>39,33</b>
Sm. Odch.	0,19	0,04	1,64	2,41	0,86	1,02
Ch. měř.	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,82</b>	<b>1,20</b>	<b>0,43</b>	<b>0,51</b>

2. PP-VODA						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	20,08	1,96	83,6	48	22,48	50,71
2	20,17	2,13	84,7	51,2	21,72	48,15
3	20,07	1,99	84,1	51,8	22,13	47,67
4	20,18	1,94	85,5	52,5	21,17	47,10
5	20,17	2,05	87,5	50,2	19,82	48,96
Ar. Ø	<b>20,13</b>	<b>2,01</b>	<b>85,1</b>	<b>50,7</b>	<b>21,47</b>	<b>48,52</b>
Sm.Odch	0,05	0,07	1,37	1,56	0,93	1,25
Ch. měř.	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<b>0,69</b>	<b>0,78</b>	<b>0,47</b>	<b>0,63</b>

2. PP-GLYCEROL						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	20,36	2,04	86	39,7	18,65	51,03
2	20,1	2,12	86,7	40,7	18,23	50,38
3	20,11	2,2	88,7	40	17,05	50,84
4	19,36	2,14	85,7	32,8	18,84	55,22
5	20,04	2,13	83,4	35,7	20,26	53,52
Ar. Ø	<b>19,99</b>	<b>2,13</b>	<b>86,1</b>	<b>37,8</b>	<b>18,61</b>	<b>52,20</b>
Sm.Odch	0,34	0,05	1,71	3,04	1,04	1,86
Ch. měř.	<b>0,17</b>	<b>0,03</b>	<b>0,86</b>	<b>1,52</b>	<b>0,52</b>	<b>0,93</b>

2. PP-ETHYLENEGLYKOL						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,87	2,09	66,5	38,2	23,33	38,03
2	20,86	2,12	62,7	30,9	25,37	41,17
3	20,28	2,06	62,2	29,9	25,64	41,56
4	19,89	2,07	64,7	35,6	24,30	39,20
5	20,74	2,11	61,1	29,9	26,24	41,56
Ar. Ø	<b>20,33</b>	<b>2,09</b>	<b>63,4</b>	<b>32,9</b>	<b>24,98</b>	<b>40,31</b>
Sm.Odch	0,41	0,02	1,92	3,39	1,04	1,43
Ch. měř.	<b>0,21</b>	<b>0,01</b>	<b>0,96</b>	<b>1,70</b>	<b>0,52</b>	<b>0,72</b>

3. PS-VODA						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,63	2,09	85,7	38,7	21,03	43,26
2	19,87	2,07	83,8	32,7	22,34	48,15
3	19,47	2,16	87,2	38,3	20,02	43,59
4	19,61	2,02	91,2	44,0	17,45	38,89
5	19,65	2,08	85,5	41,2	22,91	41,20
Ar. Ø	<b>19,65</b>	<b>2,08</b>	<b>86,2</b>	<b>57,5</b>	<b>20,75</b>	<b>43,02</b>
Sm.Odch	0,13	0,04	2,91	3,74	1,93	3,07
Ch. měř.	<b>0,07</b>	<b>0,02</b>	<b>1,46</b>	<b>1,87</b>	<b>0,97</b>	<b>1,54</b>

3. PS-GLYCEROL						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,37	2,16	84,5	26,3	19,57	58,63
2	19,26	2,11	88,4	21,4	17,22	60,78
3	20,23	2,07	82,3	26,5	20,96	58,53
4	19,45	2,05	88,7	29,9	17,05	56,81
5	19,25	2,17	86	32,8	18,65	55,22
Ar. Ø	<b>19,51</b>	<b>2,11</b>	<b>86,0</b>	<b>27,4</b>	<b>18,69</b>	<b>57,99</b>
Sm.Odch	0,37	0,05	2,41	3,83	1,47	1,87
Ch. měř.	<b>0,19</b>	<b>0,03</b>	<b>1,21</b>	<b>1,92</b>	<b>0,73</b>	<b>0,94</b>

3. PS-ETHYLENEGLYKOL						
n	roz. vz. [mm]		$\theta_A$ [°]	$\theta_R$ [°]	$\gamma_A$ [mN/m]	$\gamma_R$ [mN/m]
	a	b				
1	19,6	2,04	67,4	40,9	22,85	36,77
2	20,3	2,13	64,1	22,8	24,62	44,05
3	19,85	2,09	63,5	30,6	24,94	41,29
4	19	2,29	64,9	27,3	24,19	42,53
5	19,58	2,19	52,7	21,7	30,76	44,38
Ar. Ø	<b>19,67</b>	<b>2,15</b>	<b>62,5</b>	<b>28,7</b>	<b>25,47</b>	<b>41,80</b>
Sm.Odch	0,42	0,09	5,09	6,90	2,74	2,75
Ch. měř.	<b>0,21</b>	<b>0,05</b>	<b>2,55</b>	<b>3,45</b>	<b>1,37</b>	<b>1,38</b>





# PŘÍLOHA P III: GRAFICKÉ VYHODNOCENÍ POMOCÍ WILHELMYHO DESTIČOVÉ METODY

