

Využití metod měření statického a dynamického kontaktního úhlu smáčení pro určení povrchové energie anorganických a polymerních substrátů

Bc. Martina Kořenková

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina KOŘENKOVÁ**

Osobní číslo: **T10348**

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

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Využití metod měření statického a dynamického kontaktního úhlu smáčení pro určení povrchové energie anorganických a polymerních substrátů**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina KOŘENKOVÁ**

Osobní číslo: **T10348**

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

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Využití metod měření statického a dynamického kontaktního úhlu smáčení pro určení povrchové energie anorganických a polymerních substrátů**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Web of Science.**
2. **Chemical Abstracts – SciFinder Scholar.**
3. **P.C. Hiemenz, R.Rajagopalan: "Principles of Colloid and Surface Chemistry. "Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (1997). ISBN 0-8247-9397-8.**
4. **J. Drelich, J.S. Laskowski, K.L. Mittal: "Apparent and Microscopic Contact Angles." VSP, B.V., Utrecht, Boston, Köln, Tokyo (2000). ISBN 90-6764-321-1.**
5. **R. Gajdošíková, B. Lapčíková, L. Lapčík: "Surface Phenomena and Wetting of Porous Solids". Physical Chemistry: An Indian Journal, 6 (3), 1-17 (2011).**

Vedoucí diplomové práce:

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

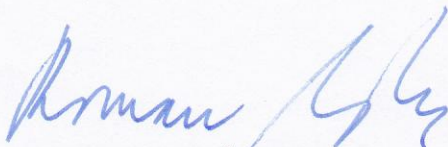
Datum zadání diplomové práce:

13. února 2012

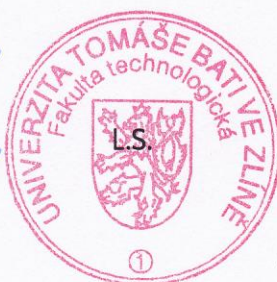
Termín odevzdání diplomové práce:

7. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ 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.

²⁾ 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).

³⁾ 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). Odpírá-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 výdělku 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 přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V této diplomové práci byla v literární části řešena především problematika kontaktního úhlu smáčení a povrchové energie. Byly popsány základní vztahy a problémy fázového rozhraní s důrazem na rozhraní pevná látka – kapalina. Velká část je také věnována popisu metod měření kontaktního úhlu smáčení, a to jak přímými tak i nepřímými metodami. Závěrečší práce je věnován přístupům k výpočtu povrchové energie pro pevný povrch.

Experimentální část se věnuje měřením statických kontaktních úhlů smáčení pomocí metody sedící kapky a dynamických kontaktních úhlů smáčení pomocí Washburnovy metody. Pro měření byly použity vzorky PE, PP, PS, PVC a kaolinu, které byly různě modifikovány (UV záření, plazmování).

Klíčová slova: kontaktní úhel smáčení, povrchová energie, metoda sedící kapky, Washburnova metoda

ABSTRACT

The theoretical part of this thesis provides the knowledge of wetting contact angle and surface energy. There is a description of basic problems of phase interactions and interface with emphasis on the solid – liquid interface. A large section of the theoretical part is devoted to description of wetting contact angle measurements, both direct and indirect methods. At the end of the theoretical part there are some possible approaches of calculating the surface energy of solid state.

The experimental part of the thesis is focused on the static contact angles of wetting measurements using the sessile drop and dynamic contact angles of wetting by Washburn method. For the measurement, there were used samples of PE, PP, PS, PVC and kaolin, which have been variously modified (UV radiation, plasma).

Keywords: wetting contact angle, surface energy, sessile drop method, Washburn method

Tímto bych chtěla poděkovat svému odbornému vedoucímu prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi, Ph.D. za jeho pomoc, cenné rady a trpělivost při zpracování této diplomové práce.

Chtěla bych také poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu po všech stránkách.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 12 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 13 |
| 1 FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ | 14 |
| 1.1 FÁZE, FÁZOVÝ PŘECHOD | 14 |
| 1.2 SKUPENSTVÍ..... | 16 |
| 1.3 GIBBSOVO PRAVIDLO FÁZÍ..... | 16 |
| 1.4 FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ Z MOLEKULOVÉHO HLEDISKA..... | 17 |
| 1.4.1 Mezimolekulové interakce..... | 17 |
| 1.4.2 Molekula ve fázovém rozhraní | 18 |
| 1.5 POVRCHOVÉ A MEZIFÁZOVÉ NAPĚTÍ, ENERGIE | 19 |
| 1.5.1 Závislost povrchového napětí na teplotě..... | 20 |
| 1.5.2 Závislost povrchového napětí na složení roztoku | 20 |
| 1.6 POVRCHOVÁ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK..... | 21 |
| 1.6.1 Stanovení povrchové energie pevných látek..... | 21 |
| 1.7 POVRCHY PEVNÝCH LÁTEK..... | 22 |
| 2 ROZHRAŇÍ PEVNÁ FÁZE-KAPALINA-PLYN | 23 |
| 2.1 KAPKA KAPALINY NA POVRCHU PEVNÉ LÁTKY | 23 |
| 2.2 KAPALINA V KAPILÁŘE..... | 24 |
| 2.3 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ..... | 25 |
| 2.3.1 Hystereze kontaktního úhlu..... | 26 |
| 2.4 KOHEZNÍ PRÁCE, ADHEZNÍ PRÁCE, ROZESTÍRACÍ KOEFICIENT..... | 28 |
| 2.4.1 Kohezní práce | 29 |
| 2.4.2 Adhezní práce | 29 |
| 2.4.3 Rozestírací koeficient..... | 30 |
| 2.5 METODY MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ..... | 30 |
| 2.5.1 Metoda kapilární elevace..... | 30 |
| 2.5.2 Washburnova metoda..... | 33 |
| 2.5.3 Wilhelmyho metoda | 34 |
| 2.5.4 Metoda založená na pozorování tvaru kapky a bubliny | 35 |
| 2.5.5 Metoda maximálního přetlaku v bublině | 36 |
| 2.5.6 Metoda odtrhování prstence (du Nouyho) | 37 |
| 2.5.7 Metoda vážení kapky (stalagmometrická metoda) | 38 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.6 | MODIFIKACE POVRCHU | 38 |
| 2.6.1 | Plazmování | 39 |
| 2.6.2 | UV záření | 40 |
| 3 | PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE PRO PEVNÝ POVRCH | 41 |
| 3.1 | MEZIMOLEKULÁRNÍ INTERAKCE | 41 |
| 3.2 | FOWKESOVA METODA | 42 |
| 3.2.1 | Stanovení disperzní složky | 43 |
| 3.2.2 | Stanovení polární složky | 43 |
| 3.2.3 | Rozšíření Fowkesovy metody..... | 44 |
| 3.3 | OWRK METODA | 45 |
| 3.4 | WU METODA | 46 |
| 3.5 | METODA STAVOVÉ ROVNICE..... | 47 |
| 3.6 | ACIDO-BAZICKÁ TEORIE (VAN OSS TEORIE)..... | 49 |
| 3.7 | ZISMANOVA TEORIE | 50 |
| 4 | VYUŽITÍ MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ A URČOVÁNÍ POVRCHOVÉ ENERGIE | 51 |
| II | PRAKTICKÁ ČÁST | 53 |
| 5 | VZORKY | 54 |
| 5.1 | CHARAKTERISTIKA POUŽÍVANÝCH VZORKŮ | 54 |
| 5.1.1 | Polyethylen | 54 |
| 5.1.2 | Polypropylen..... | 55 |
| 5.1.3 | Polystyren | 57 |
| 5.1.4 | Polyvinylchlorid | 58 |
| 5.1.5 | Al ₂ O ₃ keramika | 59 |
| 6 | PŘÍSTOJE A MĚŘÍCÍ KAPALINY | 62 |
| 6.1 | PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ | 62 |
| 6.1.1 | Pro metodu sedící kapky | 62 |
| 6.1.2 | Pro Washburnovu metodu..... | 63 |
| 6.1.3 | Výpočetní program SECC 1.1 | 64 |
| 6.2 | CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH KAPALIN..... | 65 |
| 7 | VÝSLEDKY MĚŘENÍ | 66 |
| 7.1 | NAMĚŘENÉ HODNOTY KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ..... | 66 |
| 7.1.1 | Pro metodu sedící kapky | 66 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 7.1.2 | Pro Washburnovu metodu..... | 68 |
| 7.2 | VÝPOČET POVRCHOVÉ NAPĚTÍ..... | 69 |
| 7.2.1 | Fowkesova metoda | 69 |
| 7.2.2 | Metoda van Oss | 77 |
| 7.2.3 | Wu metoda | 78 |
| 7.3 | SHRnutí VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ | 84 |
| | ZÁVĚR | 87 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 88 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 91 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 94 |
| | SEZNAM TABULEK | 96 |
| | SEZNAM PŘÍLOH | 98 |

ÚVOD

Při studiu látek je důležité fázové rozhraní, které se vyskytuje všude okolo nás. S tímto jevem se můžeme setkat jak v reálném životě tak i v nejrůznějších průmyslových aplikacích, jako je barvení, lepení, kosmetické přípravky apod. V ideálním světě je povrch dokonale hladký. V reálném světě ale nikdy dokonalý povrch nenajdeme. Vždy musíme zohlednit vliv nečistot, přítomnost naadsorbovaných plynů a par i nerovnosti na pevném povrchu. Důležitým pojmem při studii povrchu je kontaktní úhel smáčení. Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností rozhraní pevná látka-kapalina-plyn. Pro jeho měření byla vypracována řada metod. Se zvyšující se drsností a modifikací povrchu se hodnota kontaktního úhlu smáčení snižuje. Úhel smáčení závisí také na druhu smáčecí kapaliny. Povrchová energie a napětí, a mezifázová energie a napětí nám také popisují stav povrchu pevné látky. Na rozdíl od kontaktního úhlu smáčení se tato veličina velmi obtížně měří, a proto se nejčastěji používá výpočet povrchové energie přes kontaktní úhel smáčení pomocí různých numerických metod a modelů. Mezi základní numerické modely patří Fowkesova metoda, Zismanova metoda, metoda van Oss, teorie Wu, teorie OWRK a metoda stavové rovnice. Při použití těchto numerických metod je důležité správné použití dané metody se správnou kombinací smáčecích kapalin. V posledních letech je studium fázových rozhraní, adheze a smáčivosti velmi rozsáhlé. Aplikace najdeme od technických oborů jako je stavebnictví k farmaceutickému průmyslu až k přírodním jevům okolo nás. K nejrozšířenějším odvětvím patří např. adheze barviv na různé povrchy, ať už přírodní nebo syntetické, zlepšení adheze čistících roztoků ke kontaktním čočkám, což vede k lepšímu odstranění nečistot z povrchu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ

Fázová rozhraní jsou všude, často je vůbec nevnímáme. Jsou to hladiny oceánů, moří, řek, jezer, které představují nesmírné plochy fázového rozhraní kapalina-vzduch, jejich dna pak fázová rozhraní pevná látka-kapalina, povrch země fázové rozhraní pevná látka-plyn.

Díky vysokému povrchovému napětí vody se mohou některé druhy hmyzu elegantně pohybovat po vodní hladině, přidáme-li do vody povrchově aktivní látku (např. prostředek na mytí nádobí), potopí se. A podobných příkladů je možno v přírodě najít celou řadu. Díky kapilární elevaci se dostane voda z půdy tenkými kapilárami až k lístkům v koruně stromů.

Voda v uzavřené láhvi tvoří jednu fázi, její hladina tvoří ostré rozhraní se vzduchem, který je v láhvi uzavřen. Vodný roztok kuchyňské soli tvoří jednu fázi (ale o dvou složkách), olej ve vodě tvoří dvě fáze.

Využití jevů na fázovém rozhraní sahá hluboko do historie: staré egyptské malby ukazují, jak otroci mažou obrovské kameny oleji ke zmenšení tření a tím k snazší manipulaci s nimi při stavbě pyramid, staří mořeplavci znali uklidňující účinek oleje vylitého na hladinu rozbouřeného moře. Odedávna se používalo aktivní uhlí k čištění vín, vody, olejů apod. [1], [2].

1.1 Fáze, fázový přechod

Fáze je část termodynamické soustavy, která je fyzikálně i chemicky homogenní a od ostatní části soustavy je oddělena ostrým fázovým rozhraním. Podmínkou je, že nepůsobí žádné vnější síly. Fázemi např. vody jsou krystalická modifikace ledu, voda jako kapalina a vodní pára.

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.

Fázový přechod neboli fázová přeměna je přeměna jedné fáze v jinou, např. pevné fáze v kapalnou, kapalnou v plynnou, aby nastal stav termodynamické rovnováhy, která byla porušena vlivem vnějších sil.

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)

Fázová rozhraní kapalina/plyn a pevná látka/plyn se nazývají povrchy.

Fázový přechod jednosložkových soustav se dělí na fázový přechod prvního druhu a druhého druhu (řádu). Platí podmínka: volná entalpie soustavy se při přeměně látky z jedné fáze do druhé nemění. Pro fázový přechod platí, že při dané teplotě a tlaku a stejné hmotnosti látky jsou si volné entalpie obou fází rovny. Teplota a tlak nejsou již v uvažované soustavě nezávislé, určité teplotě odpovídá zcela určitý rovnovážný tlak a opačně. Soustava o jedné složce a dvou fázích má jediný stupeň volnosti.

$$G_1(p,T) = G_2(p,T) \quad (1)$$

a) Fázový přechod prvního druhu

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3)$$

Fázový přechod prvního druhu je charakterizován tím, že se při teplotě fázového přechodu skokem mění vnitřní energie látky a měrný objem v (tj. i hustota ρ , $v = 1/\rho$), dochází při něm k přijímání nebo odevzdání tepla fázového přechodu. Tyto přechody se nazývají změny skupenství, např. tání, vypařování atd.

b) Fázový přechod druhého druhu

V případě, že je první derivace volné entalpie pro obě fáze nulová, jedná se o fázový přechod druhého druhu. Při tomto přechodu se nemění měrný objem látky, látka nepřijímá ani neodevzdává teplo fázového přechodu. Mění se při něm skokem charakteristické veličiny dané látky, např. součinitel teplotní objemové roztažnosti, měrná tepelná kapacita při stálém tlaku nebo stlačitelnost apod. Příkladem je přechod pevné feromagnetické látky v paramag-

netickou látku při Curiově teplotě nebo přechod některých látek za nízké teploty do stavu elektrické supravodivosti nebo přechod do supratekutého stavu [2],[3].

1.2 Skupenství

Skupenství 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. Rozlišujeme skupenství:

- plynné,
- kapalné,
- pevné.

Skupenství látky, v němž je celková kinetická energie částic větší než celková energie jejich vzájemného působení, je plynné skupenství. Skupenství látky, v němž je celková kinetická energie částic srovnatelná s celkovou energií jejich vzájemného působení, je kapalné skupenství. Jedná se o krátkodosahové uspořádání, to znamená, že při něm na sebe vzájemně působí pouze nejbližší částice. Skupenství látky, v němž je celková kinetická energie částic menší než celková energie jejich vzájemného působení, je pevné skupenství. Částice jsou v něm uspořádány dlouhodobě. Někdy se jako čtvrté skupenství uvádí plazma. Správně se však spíše než pojem skupenství používá čtvrtý stav látky. Přechod z např. kapalného do plynného stavu se liší od přechodu z plynného stavu do stavu plazma. Při tomto přechodu se nemění Gibbsova energie.

Přechod látky z jednoho skupenství do jiného skupenství se nazývá změna skupenství neboli skupenská změna. Známe tyto změny skupenství:

- tání,
- var,
- desublimace.
- tuhnutí,
- kondenzace,
- vypařování,
- sublimace,

Látka při změně skupenství přijímá nebo odevzdává skupenské teplo okolí [3].

1.3 Gibbsovo pravidlo fází

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

mezi počtem termodynamických stupňů volnosti soustavy v , počtem fází f a počtem nezávislých složek s v rovnovážné heterogenní soustavě, na kterou z vnějších faktorů působí jen tlak a teplota:

$$v = s - f + 2 \quad (4)$$

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

Složkami soustavy rozumíme chemicky čisté látky, z nichž lze danou soustavu fází složit.

Např. soustava složená z vody a její syté páry je jednosložková soustava o dvou fázích.

Jestliže jeden z parametrů je konstantní, např. tlak, pak

$$v = s - f + 1 \quad (5)$$

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. [3].

1.4 Fázové rozhraní z molekulového hlediska

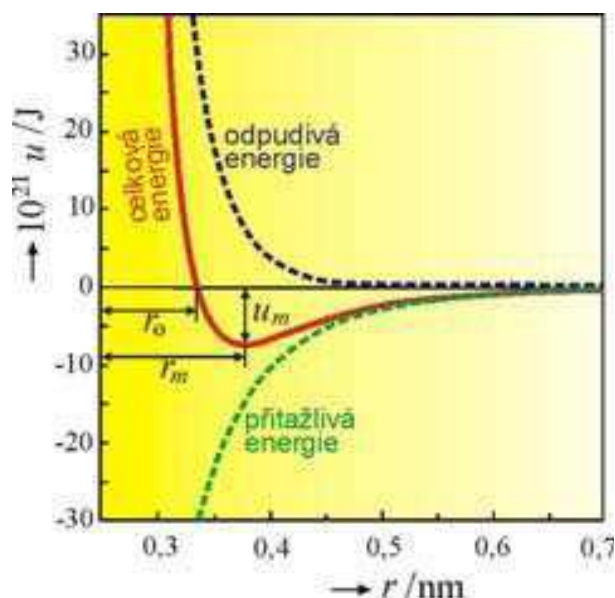
Meziatomární a mezimolekulové interakce mají vliv na makroskopické vlastnosti, chování látek i na jevy na fázových rozhraních (mezifázové napětí, adheze, koheze, smáčení, apod.). Je tedy nutné nejprve pochopit charakter mezimolekulárních interakcí a důsledky, které plynou z jejich existence pro vzájemné působení mezi makroskopickými tělesy [1].

1.4.1 Mezimolekulové interakce

Mezi částicemi se uplatňují různé druhy interakcí. Záleží na druhu částice (částice bez elektrického náboje, polární, nepolární nebo nabitě částice).

- U nenabitých částic jsou to tři druhy interakcí: Keesomovy interakce mezi dvěma permanentními dipóly, Debyeovy interakce mezi permanentním a indukovaným dipólem a Londonovy (disperzní) interakce mezi dvěma indukovanými dipóly. Ve

všech případech je přitažlivá energie mezi dvěma molekulami nepřímo úměrná šesté mocnině jejich vzdálenosti. Více v kapitole 3.1.



Obrázek 1: Energie interakce dvou molekul[1]

- Interakce mezi nabitými částicemi je popsána Coulombovým zákonem, kde energie je nepřímo úměrná první mocnině vzdálenosti.
- Interakce mezi iontem a dipólem, který ion indukuje v jiné molekule je úměrná čtvrté mocnině vzdálenosti [1].

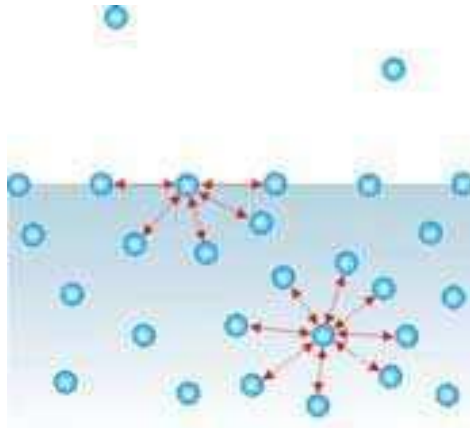
1.4.2 Molekula ve fázovém rozhraní

Interakce v objemových fázích je odlišná oproti interakcím na fázových rozhraních. Transparentní je v případě rozhraní kapalina/plyn, kde má molekula u povrchu jen část nejbližších sousedů, zatímco uvnitř kapaliny je obklopena molekulami ze všech stran.

Energie v objemové fázi se vyjádří jako:

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

Kde v je počet částic v jednotce objemu kapalné fáze, C Londonova konstanta pro disperzní interakce mezi molekulami kapaliny.



Obrázek 2: Molekula na povrchu a v objemové fázi [1]

Molekula na povrchu má podobné vyjádření:

$$u^{povrch} = -\int_r^{\infty} v \frac{C}{r^6} 2\pi r^2 dr = -\frac{2}{3} \frac{v\pi C}{r^3} \quad (7)$$

Odečtení těchto dvou vztahů ukazuje, že energie molekuly na povrchu je větší než energie v objemové fázi. Při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její energie a pro vytvoření nového povrchu je tedy zapotřebí dodat určitou práci [1].

1.5 Povrchové a mezifázové napětí, energie

Uvnitř kapaliny existují rozdílné mezimolekulární interakce, což se na fázovém rozhraní projeví tak, že na vytvoření plochy nového povrchu je potřeba vynaložit práci, která je úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fáze rozhraní, tedy do plochy nově vytvořeného rozhraní:

$$dW_s = \gamma \cdot dA \quad (8)$$

γ ...povrchová energie nebo povrchové napětí

A...plocha fázového rozhraní

U mobilních fázových rozhraní se potom častěji používá pojem mezifázová energie, mezifázové napětí. Obě veličiny se shodují jak rozměrově tak i číselně [4].

1.5.1 Závislost povrchového napětí na teplotě

Povrchové napětí kapaliny, která je v rovnováze se svou parou, zpravidla klesá s teplotou a v kritickém bodě je nulové.

Ve velmi širokém teplotním intervalu (až téměř ke kritické teplotě) platí empirický vztah:

$$\left(\frac{d}{dT}\right)\left[\gamma(V_m^{(l)})^{2/3}\right] = konst \quad (9)$$

Tento tvar lze přepsat do Ramsayovy-Shieldovy rovnice:

$$\gamma(V_m^{(l)})^{2/3} = k(T_c - T - \delta) \quad (10)$$

Kde $V_m^{(l)}$ je molární objem nasycené kapaliny při teplotě T , T_c je kritická teplota látky, k , δ jsou empirické konstanty, které pro neasociované kapaliny mají hodnoty

$$k = 2,12(mN/m)(cm^3/mol)^{2/3}, \quad \delta = 6K \quad (11)$$

Jiný empirický vztah mezi teplotou a povrchovým napětím:

$$[P] = \frac{M\gamma^{1/4}}{\rho^{(l)} - \rho^{(g)}} \quad (12)$$

Kde M je molární hmotnost, $\rho^{(l)}$ a $\rho^{(g)}$ jsou hustoty nasycené kapaliny a nasycené páry. 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 [5].

1.5.2 Závislost povrchového napětí na složení roztoku

Povrchové napětí je velmi závislé na složení směsi, proto neexistuje žádná přímá metoda pro jeho určení. Používají se tedy směsi látek podobného charakteru, díky čemuž lze přibližně použít empirickou rovnici pro parachor, z níž plyne

$$\gamma^{1/4} = \rho^{(l)} \sum_{i=1}^k \frac{x_i \gamma_i^{1/4}}{\rho_i^{(l)}} \quad (13)$$

Kde k je počet složek ve směsi, $\rho^{(l)}$ a $\rho_i^{(l)}$ jsou hustoty směsi a jejich složek.

V případě roztoků o nízké koncentraci rozpuštěné složky je možno aplikovat relaci

$$\gamma = \gamma(c=0) + kc \quad (14)$$

Kde c je koncentrace rozpuštěné látky, $\gamma(c=0)$ je povrchové napětí rozpouštědla, k je konstanta závislá na teplotě, k má obvykle zápornou hodnotu, a tudíž povrchové napětí s koncentrací klesá. Látky s vysokou absolutní hodnotou k nazýváme povrchově aktivní [5].

1.6 Povrchová energie pevných látek

Povrch pevných látek není homogenní a síla působící v rovině povrchu je různá v různých místech a také různá v různých směrech, proto nemůžeme použít koncepcí povrchového napětí jako tečné síly, jako u kapalin. Nový povrch vzniká ve dvou krocích.

- Rozdělení materiálu, přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi
- Přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh.

Druhý krok probíhá v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti velmi pomalu [1].

1.6.1 Stanovení povrchové energie pevných látek

1. Odhadem z povrchové energie kapaliny – pevné látky v blízkosti bodu tání mají o 10 až 20% vyšší povrchovou energii než látky v kapalném stavu.
2. Výpočet z Youngovy rovnice – z experimentálních hodnot úhlu smáčení a hodnot povrchového napětí kapalin.
3. Přímé experimentální stanovení – je dosti omezené a použitelné pouze pro určitou skupinu pevných látek nebo za speciálních podmínek. Je to např. metoda nulového tečení, založená na určení síly, která je zapotřebí ke kompenzaci kontrakce materiálů účinkem povrchových sil (použitelné pro kovové a plastické materiály). Pro křehké pevné látky (monokrystaly s dobrou štěpitelností – slída) lze použít metodu štěpení podle rovin štěpitelnosti. Měří se síla, kterou je třeba vynaložit, aby se trhlinka, dříve vytvořená v pevné látce, začala rozevírat. Velikost této síly závisí na délce trhlinky, tloušťce a šířce vzorku a na povrchové energii [1].

1.7 Povrchy pevných látek

Povrch představuje poslední atomární rovinu. Okraj (povrchová oblast, povrch) je ta část látky, která se liší od objemu svým uspořádáním nebo složením (může mít jinou stechiometrii nebo obsahovat nečistoty). Definice povrchu je důležitá z toho důvodu, že je to interakční oblast pro jakoukoliv komunikaci látky s prostředím.

- Ideální monokrystalický povrch:

Atomární rovina, která ohraničuje povrch, neobsahuje jiné atomy nebo molekuly než podobná rovina uvnitř. (Musí být dosaženo atomární čistoty → méně než 1% cizích atomů). U většiny látek je tento stav možný pouze čištěním povrchu.

- a) Vytváření látky v podmínkách vakua (vakuové napařování, katodové napařování)
- b) Odstraňování nečistot (tepelné čištění, působení nízkoenergetických iontů)
- c) Odstraňování znečištěných částí látek (štipání a lámání pod vakuem, intenzivní působení iontů)

- Reálný povrch

U reálného povrchu se projevuje asymetrická poloha povrchové roviny, je to působením nečistot, nebo pokud se nestechiometrické atomy dostávají na povrch adsorpcí nebo difúzí z objemu látky. Kromě toho se jak na povrchu, tak i v objemu pevné látky vyskytují defekty v uspořádání atomu. Plocha povrchu vztažená na jednotku hmotnosti se nazývá specifický povrch. Vyjadřuje se v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Každá částice pevné látky má vnější a vnitřní povrch.

Neporézní látky mívají poměrně malý vnější specifický povrch. Velikost vnitřního povrchu je obvykle zanedbatelná. Porézní látky mohou mít tak velký vnitřní povrch, že naopak jejich vnější povrch je zanedbatelný. Objem pórů zaujímá někdy i více než 50% zdánlivého objemu pevné látky. Vnitřní povrch může dosáhnout hodnoty až $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Porózní materiál může být rozdělen do tří typů podle velikosti částic: makroporézní, přechodné a mikroporézní. Největší póry (o průměru d nad 10^{-7} m) se nazývají makropóry, póry o průměru v rozmezí $10^{-7} \text{ m} > d > 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ přechodné póry a nejmenší jsou mikropóry ($d < 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). V porézních látkách se často vyskytují současně póry různých velikostí v určitém poměru [1], [6], [7].

2 ROZHRANÍ PEVNÁ FÁZE-KAPALINA-PLYN

Při styku kapaliny s povrchem nerozpustné pevné látky se uplatňují tři mezifázové energie:

povrchová energie pevné látky γ_{sg} ,

mezifázová energie pevná látka-kapalina γ_{sl} , a

povrchová energie kapaliny, γ_{lg} ,

jejichž relativní hodnoty ovlivňují výsledné uspořádání systému [1].

2.1 Kapka kapaliny na povrchu pevné látky

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

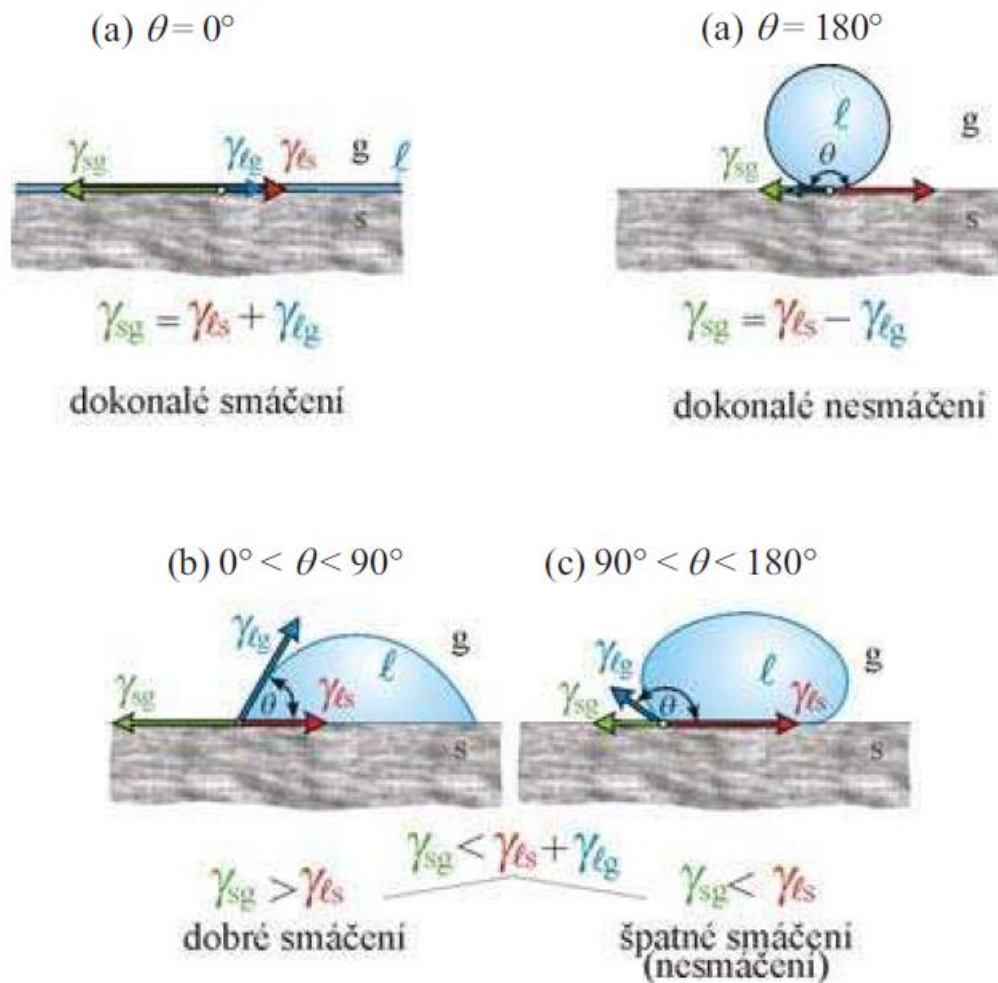
1. Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka-kapalina a kapalina-plyn (každé z nich o stejné ploše jako původní rozhraní) a výsledná energie systému je nižší.
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. úhlem smáčení (kontaktním úhlem) θ - úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení. Podmínka rovnováhy, vyjádřená jako vektorový součet mezifázových napětí vede k tzv. Youngově rovnici

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (15)$$

Po úpravě dostaneme

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (16)$$

Kapalina, pevná látka a plyn se stýkají v křivce, označované jako linie smáčení. Podle velikosti úhlu smáčení mohou nastat různé případy, jak ukazuje obrázek 3:



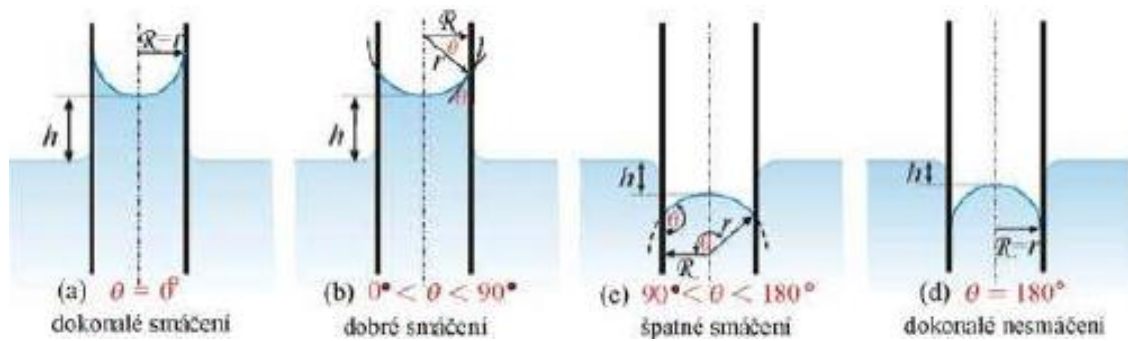
Obrázek 3: Kapka kapaliny na povrchu pevné látky[1]

Povrchy smáčené kapalinami jsou označovány jako lyofilní, je-li kapalinou voda, jako hydrofilní. Povrchy špatně smáčené kapalinami jsou označovány jako lyofobní, je-li kapalinou voda, jako hydrofobní.

Mezní případ smáčení ($\theta = 0^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$) se nazývá dokonalé smáčení, limitní případ špatného smáčení ($\theta = 180^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$) je označován jako dokonalé nesmáčení [1].

2.2 Kapalina v kapiláře

Důležitým případem rovnováhy na rozhraní pevná látka-kapalina-plyn je chování kapaliny v tenkých kapilárách, v nichž se hladina kapaliny ustavuje do určité výše než hladina okolní kapaliny.



Obrázek 4: Kapaliny v kapiláře, (a) (b) kapilární elevace, (c) (d) kapilární deprese [1]

Rozdíl h mezi hladinou kapaliny v kapiláře a hladinou okolní kapaliny je určen hodnotami mezifázových energií a tíží sloupce kapaliny v kapiláře. Rozdíl mezifázových energií vyjádříme Youngovou rovnicí:

$$h = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{\rho^{(l)} g r} \quad (17)$$

Pro kapaliny, které dobře smáčejí daný materiál kapiláry, platí $\cos \theta > 0$ a $h > 0$ a kapalina v kapiláře vystupuje nad hladinu okolní kapaliny. U špatně smáčejších kapalin je úhel smáčení $\cos \theta < 0$ a $h < 0$ a hladina kapaliny v kapiláře se ustavuje pod hladinou okolní kapaliny.

Měření kapilární elevace se často využívá pro měření povrchového napětí. Nejčastěji jsou používány skleněné kapiláry, které jsou většinou kapalin dokonale smáčeny. V porézních materiálech, které je možno považovat za soustavu kapilár, dobře smáčeující kapaliny vzlínají. Špatně smáčeující kapaliny mohou do porézních materiálů pronikat jen působením vnějšího tlaku [1].

2.3 Kontaktní úhel smáčení

Jestliže je kapka kapaliny kladena na perfektně hladký pevný povrch, nemusí nutně dojít k perfektnímu rozestření na povrchu, vytvoří se okraje kapaliny, tedy kontaktní úhel smáčení, na pevném povrchu. Jak je vidět na obrázku 3, existují různé možnosti přitažlivosti mezi kapalinou a pevným povrchem. Rovnováha napětí je popsána Youngovou rovnicí 16 [8].

Tato rovnice platí v přítomnosti gravitace, i když má velmi malý vliv. Youngova rovnice je definována pro ideálně pevný povrch, které by měl být dokonale hladký, pevný, chemicky homogenní, nerozpustný a nereaktivní [9].

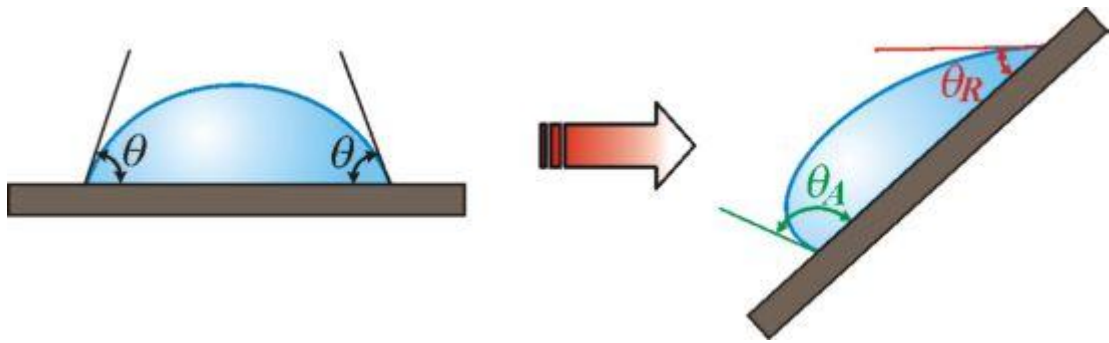
Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností rozhraní pevná látka-kapalina-plyn. Pro jeho měření byla vypracována řada metod, např.

- měření úhlu mezi nakloněnou deskou z měřeného materiálu a vodorovným povrchem kapaliny – destička se ponoří do kapaliny a naklání tak dlouho, až je povrch kapaliny rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou,
- metoda vyvažování destičky – měří se síla, potřebná k vyvážení destičky nebo výška, do níž vzlíná kapalina na vertikální destičce vnořené do kapaliny,
- přímé měření úhlu smáčení na kapce kapaliny umístěné na rovinném povrchu pevné látky, osvětlené svazkem paprsků rovnoběžných s povrchem. Úhel θ je pak měřen buď přímo mikroskopem, opatřeným goniometrickou stupnicí, na fotografii kapky, nebo lze snímat profil kapky kamerou a úhel smáčení vyhodnotit počítačem.

Naměřené hodnoty úhlu smáčení mohou být ovlivňovány nečistotami, přítomností naadsorbovaných plynů a par i nerovnostmi na pevném povrchu. Úhel smáčení bude také ovlivňován případnou interakcí pevné látky s kapalinou (chemickou reakcí, rozpouštěním nebo bobtnáním). Rovněž je nutno pamatovat na hysterezi: úhel smáčení kapaliny, která postupuje po pevném povrchu (např. při vnořování pevného předmětu do kapaliny nebo při naklání pevného povrchu) je větší než úhel na ustupujícím rozhraní – při vynořování. Youngovu rovnici 16 lze použít pro výpočet úhlu smáčení jen za rovnováhy a na zcela čistých površích. Správně by se zde měla uvažovat místo povrchové energie čisté pevné látky γ_{s0} povrchová energie pevné látky s naadsorbovanou parou, γ_{sg} , která je menší než γ_{s0} , popřípadě zavést korekce na nerovný a nehomogenní povrch. Ve výjimečných případech, kdy je tento rozdíl velký, se totiž může zcela změnit hodnota smáčecího úhlu [1].

2.3.1 Hystereze kontaktního úhlu

Jeden ze zajímavých příkladů rozdílnosti mezi postupujícím a ustupujícím kontaktním úhlem se získá z měření kontaktního úhlu pomocí Wilhelmyho metody, kdy úhel má nenulovou hodnotu.

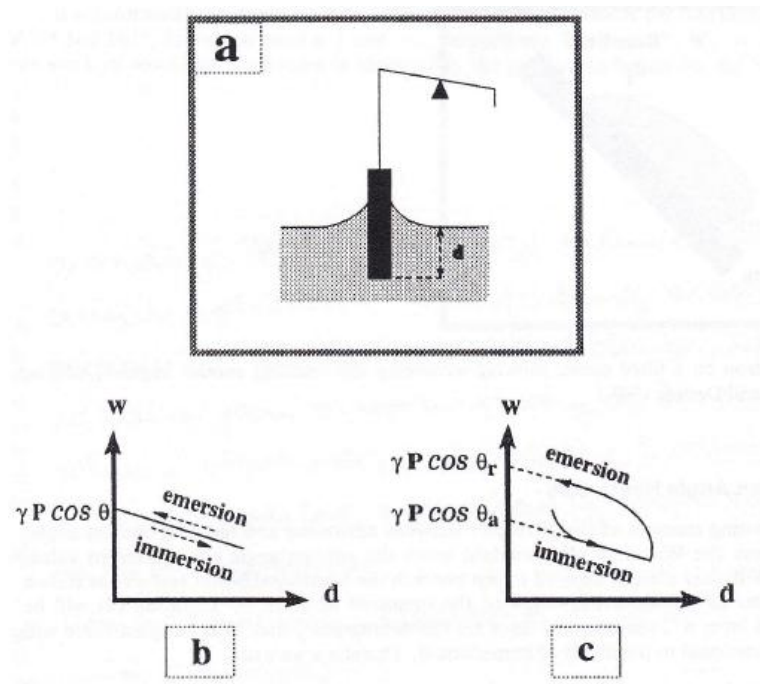


Obrázek 5: Hystereze úhlu smáčení [5]

Předpokládáme, že Wilhelmiho desku můžeme ponořit pod vodorovný povrch kapaliny, jak je znázorněno na obrázku 6a. V tomto případě se hmotnost menisku, jak je uvedeno v rovnici $w = P\gamma \cos\theta$, sníží o člen w' , plovoucí sílu na ponořené desce. Tato plovoucí síla je přímo úměrná hloubce ponoru d . Proto můžeme napsat

$$W = P\gamma \cos\theta - w' = P\gamma \cos\theta - kd \quad (18)$$

Kde k je vhodná konstanta úměrnosti. Tato rovnice ukazuje, že zdánlivá hmotnost menisku w by měla dát rovnou čáru, a pokud ji vyneseme proti hloubce ponoření, tak úsek by měl být úměrný $\cos\theta$. Obrázek 6b se vztahuje na případ, kdy hodnoty postupujícího a ustupujícího úhlu jsou stejné. Naopak u obrázku 6c jsou hodnoty postupujícího a ustupujícího úhlu rozdílné. V tomto případě hodnota postupujícího úhlu je větší než ustupujícího úhlu [8].



Obrázek 6: Hystereze kontaktního úhlu [8]

2.4 Kohezní práce, adhezní práce, rozestírací koeficient

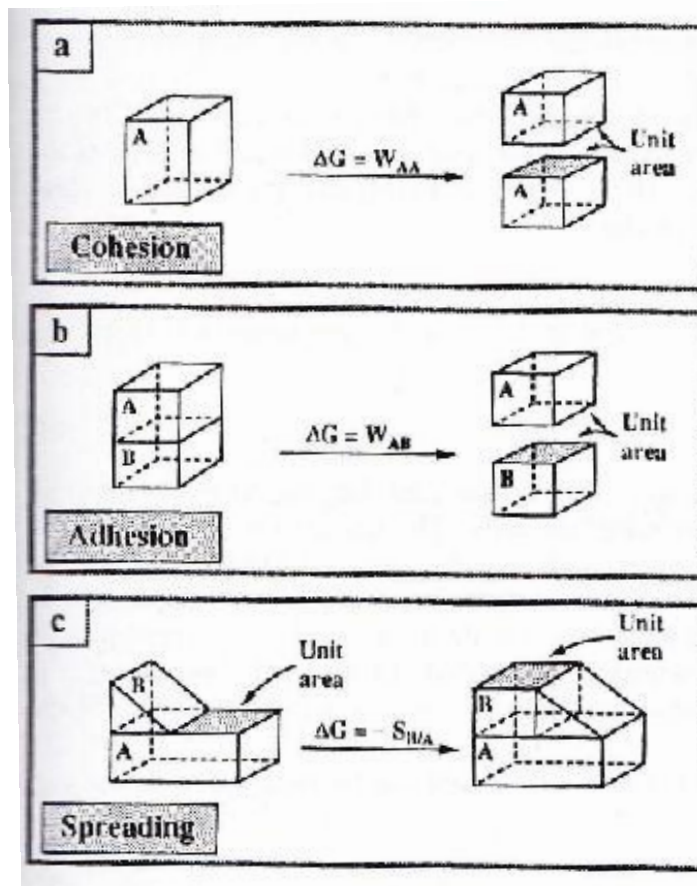
V této části jsou popsány některé hypotetické procesy, které nám rozšiřují znalosti o γ a θ .

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

Rozlišujeme tedy:

1. Kohezi \rightarrow kohezní práci
Žádný povrch \rightarrow 2A (nebo 2B) povrch
2. Adhezi \rightarrow adhezní práce
1AB povrch \rightarrow 1A a 1B povrch
3. Rozestírání (B na A) \rightarrow rozestírací koeficient

1A povrch \rightarrow 1A a 1B povrch [1], [6].



Obrázek 7: Kohezní práce, adhezní práce, rozestírání [6]

2.4.1 Kohezní práce

Tento proces se vždy vztahuje na dokonale čistý povrch a kapalinu. Při tomto procesu nám vznikají dvě nové rovnovážné rozhraní s plynnou fází. Obecně lze říci, že kohezní práce je práce, potřebná k roztržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu [1], [6].

$$\Delta G = 2\gamma_A = W_{AA} \quad (19)$$

2.4.2 Adhezní práce

Podobně je definována adhezní práce jako práce potřebná k odtržení sloupce kapaliny A o jednotkovém průřezu od druhé fáze B. Počítáme zde s rozdílem mezi konečnou a počáteční volnou energií tohoto procesu:

$$\Delta G = W_{AB} = \gamma_{finalní} - \gamma_{počáteční} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (20)$$

Tato hodnota je známá jako adhezní práce a měří interakci mezi dvěma definovanými fázemi.

Adhezní práce mezi pevným povrchem a kapalnou fází může být definována analogicky jako předchozí rovnice:

$$W_{SL} = \gamma_{S^o} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (21)$$

Pokud použijeme rovnici $\gamma_{S^o} - \gamma_{SV} = \pi_e$ rovnováha tlaku filmu:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \pi_e + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (22)$$

A nakonec použitím Youngovy rovnice se eliminuje rozdíl $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$:

$$W_{SL} = \gamma_{SV}(1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (23)$$

Zanedbání členu π_e ukazuje kombinace γ a θ při měření adhezní práce mezi pevným povrchem a kapalnou fází.

Poslední rovnici platí pro nízkoenergetický povrch pro dvě extrémní hodnoty θ , a to pro hodnoty $\theta = 0^\circ$ a $\theta = 180^\circ$, v případě $\cos \theta$ je to tedy 1 a -1. Pro $\theta = 0^\circ$, $W_{SL} = 2\gamma_{LV} = W_{AA}$ je adhezní práce systému pevná látka-kapalina identická s kohezní prací pro kapalinu. V případě interakcí pevná látka - pevná látka, kapalina - kapalina a pevná látka - kapalina je vše ekvivalentní. Opačný extrém je, když $\theta = 180^\circ$, $W_{SL} = 0$. V tomto případě se kapalina dotýká pevné látky, a nejsou zde tedy žádné interakce mezi fázemi [1], [6].

2.4.3 Rozestírací koeficient

Podmínka nutná k rozestírání kapaliny B na A je rozdíl mezi adhezní prací a kohezní prací. Sledujeme rozdíl mezi konečným a počátečním stavem při procesu rozestírání kapaliny B na A:

$$\Delta G = \gamma_{AB} + \gamma_B - \gamma_A \quad (24)$$

Při negativní hodnotě $\Delta G_{B/A}$ dochází k rozestírání spontánně a tato hodnota se nazývá rozestírací koeficient $S_{A/B}$. Při kladné hodnotě rozestíracího koeficientu se kapalina B volně rozestírá po A, a smáčí ji. Pojem smáčení je velmi důležitý v četných aplikacích (v lubrikantech a adhezivech je žádoucí, u látek, u kterých požadujeme voděodolnost, je nežádoucí).

Konfinací rovnice 24 může být rozestírací koeficient napsán takto:

$$S_{A/B} = W_{AB} - W_{BB} \quad (25)$$

Jestliže $W_{AB} > W_{BB}$, tak interakce A-B je dostatečně silná k podporování smáčení. To je podstata kladného rozestíracího koeficientu. Naopak jestliže $W_{AB} < W_{BB}$, ke smáčení nedochází. Při negativním rozestíracím koeficientu se kapalina B nerozestírá na A [1], [6].

2.5 Metody měření kontaktního úhlu smáčení

Měření kontaktního úhlu smáčení je důležité pro určení smáčecích vlastností pevných látek. Nicméně je třeba zmínit, že kontaktní úhel smáčení charakterizuje celý systém, ne jen samotný pevný povrch. Bylo navrženo mnoho metod pro měření kontaktního úhlu smáčení (avšak jen málo z nich je vhodných pro měření na porézních površích) [9].

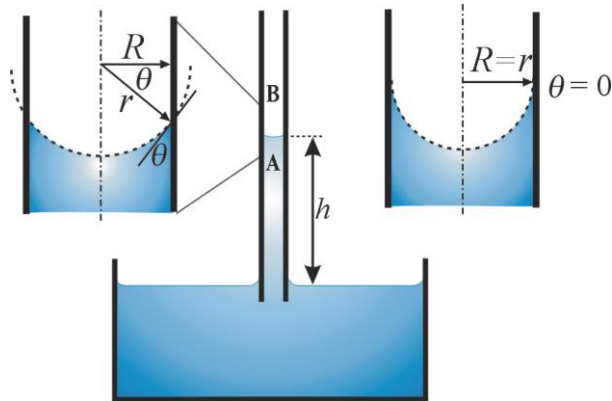
2.5.1 Metoda kapilární elevace

Metoda je založena na měření výšky vzestupu kapaliny v kapiláře. V různých úpravách může být tento princip využit pro stanovení povrchového i mezifázového napětí.

Povrchové napětí je dáno vztahem

$$\gamma = \frac{h \cdot \rho \cdot r \cdot g}{2 \cos \theta} \quad (26)$$

kde h je výška sloupce kapaliny měřená od roviny, v níž je Laplaceův tlak nulový po nejnižší bod menisku v kapiláře, ρ je hustota kapaliny (při měření povrchového napětí obvykle hustotu plynné fáze zanedbáme), θ úhel smáčení, $r(R)$ vnitřní poloměr kapiláry.



Obrázek 8: Kapilární elevace[11]

Používají se kapiláry pokud možno z materiálů, které se úplně smáčejí kapalinou ($\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$); nejčastěji používaným materiálem je sklo. Při konstrukci aparatury je třeba si uvědomit, že kapilára má být umístěna v přesně vertikální poloze a že je třeba, aby byl znám poloměr kapiláry po celé její délce. Prakticky bývá h měřena relativně k povrchu kapaliny v širší trubici nebo nádobě, v nichž však rovněž může docházet ke kapilární elevaci (např. v trubce o průměru 3 cm vystoupí voda do výšky 0,04 mm). Při přesnějších měřeních, zvláště absolutních hodnot povrchového napětí je třeba provést korekce.

- na objem kapaliny nad spodní úroveň menisku; při kulovém tvaru menisku je tato oprava rovna rozdílu mezi objemem válce o výšce rovnající se poloměru základny a objemem polokoule o stejném poloměru:

$$r \cdot \pi r^2 - \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{1}{3} \pi r^3 \quad (27)$$

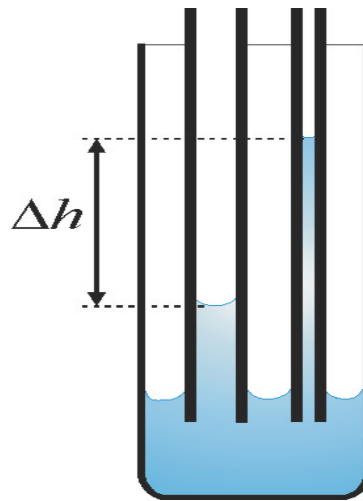
- na odchylky od kulového tvaru menisku: pomocí výsledků numerické integrace diferenciální Laplaceovy rovnice (jsou uváděny v literatuře ve formě tabulek).

Problém kapilární elevace v široké nádobě je vyřešen u přístroje se dvěma kapilárami různé světlosti r_2 a r_1 .

Pro povrchové napětí platí

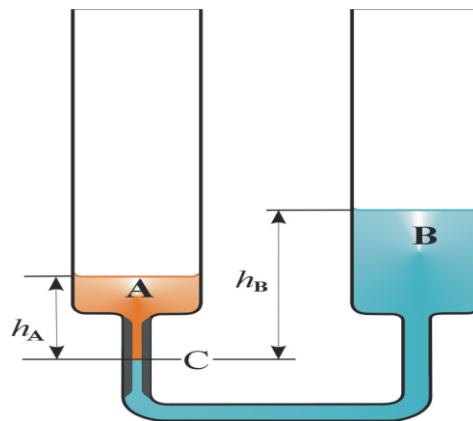
$$\gamma = \frac{\Delta h \cdot \rho \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot g}{2(r_1 - r_2)} \quad (28)$$

kde $\Delta h = h_2 - h_1$ je rozdíl výšek kapilárního vzestupu v kapiláře o menším a větším poloměru.



Obrázek 9: Přístroj se dvěma kapilárami[11]

Jestliže při měření nahradíme plynnou fázi druhou (lehčí) kapalinou, je možno stanovit mezifázové napětí. Tímto způsobem se však postupuje zřídka, častěji je měření uspořádáno jiným způsobem, např. podle obr. 10.



Obrázek 10: Kapilární metoda pro měření mezifázového napětí[11]

Mezifázové napětí je dáno vztahem

$$\gamma = \frac{\rho_A h_A - \rho_B h_B}{2} \cdot g \cdot r \quad (29)$$

r – poloměr kapiláry v místě C

h_A, h_B – výška hladiny kapalin A a B nad úrovní C

ρ_A, ρ_B – hustoty kapalin A a B

Tuto úpravu je možno použít i pro stanovení mezifázového napětí mezi kapalinami stejné hustoty [11].

2.5.2 Washburnova metoda

Tuto metodu můžeme označit jako druh kapilární elevace. Washburnova metoda je pravděpodobně nejpoužívanější metoda pro měření porézních materiálů. Metoda je založena na Washburnově rovnici,

$$h^2 = \frac{\gamma_L r \cos \theta}{2\eta} t \quad (30)$$

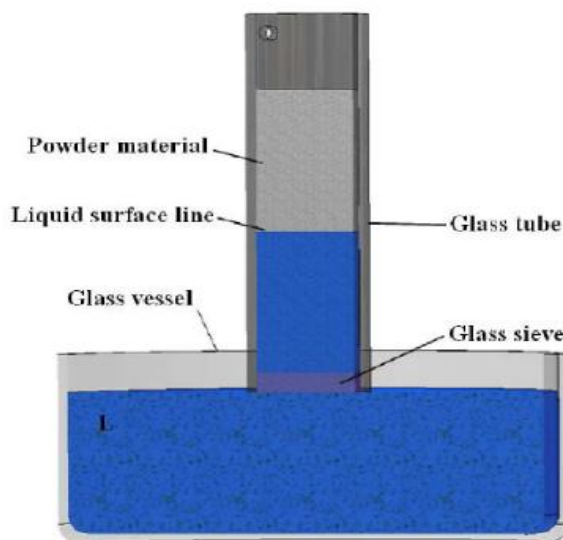
kde se porézní pevný materiál rozumí jako soubor válcových kapilár o ekvivalentním poloměru pórů r^* .

$$h^2 = \frac{\gamma_L r^* \cos \theta}{2\eta} t \quad (31)$$

Mohou být použity dva experimentální postupy. Určení vzdálenosti resp. výšky vztlínající kapaliny do porézního materiálu nebo používanější metoda zjištění hmotnosti kapaliny. Vztah mezi hmotností kapaliny m a výškou h ve sloupci porézního materiálu je dána vztahem

$$m = \pi r_k^2 h \rho \varepsilon \quad (32)$$

kde r_k značí poloměr sloupce, symbol ρ je hustota kapaliny a ε představuje pórovitost materiálu.



Obrázek 11: Washburnova metoda[9]

Obrázek 11 ukazuje experimentální postup pro měření Washburnovou metodou. Pevný vzorek se zváží. Testovaný materiál může být zafixován pomocí pevného držáku, nebo v případě nespojitého materiálu je vzorek naplněn do skleněné zkumavky. Vzorek se uvede do styku s kapalinou v nádobě a kapalina stoupá do pórů v důsledku vztlínání, obvykle pod úhel 90° , což umožňuje spontánní pronikání kapaliny. Velmi časté zkušební kapaliny jsou voda, glycerol a etylenglykol jako polární a diiodmethan nebo α -bromnaftalen jako nepolární kapaliny. Na tuto metodu mají velký vliv nepřesnosti při měření. Je nezbytné používat reprodukovatelné vzorky o stejné velikosti, hmotnosti i velikosti pórů. I přes uvedené problémy je tato metoda používána u celé řady materiálu, jako jsou například přírodní vlákna, dřevo, keramika, textilie, papír a může se použít i pro odhad pórovitosti materiálu [9].

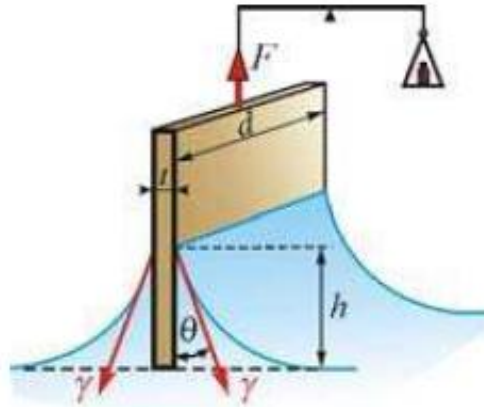
2.5.3 Wilhelmyho metoda

Wilhelmyho metoda je založena na vyrovnávání povrchového napětí, gravitace a vztlaku působícího na vzorek, který má určitý definovaný tvar [9].

Tenká destička šířky d , dobře smáčená studovanou kapalinou, se upevní na vahadlo vah a ponoří do kapaliny. Na povrchu destičky se tvoří z obou stran menisky, jejichž tvar a maximální výška vzestupu h je určena Laplaceovou-Youngovou rovnicí. Celková hmotnost vztlínající kapaliny připadající na jednotku obvodu destičky pak nezávisí na tvaru menisku a při nulovém úhlu smáčení je rovna povrchovému napětí. Pro sílu F (obvykle se měří při ta-

kové poloze destičky, kdy její dolní hrana je přesně ve výšce hladiny kapaliny), kterou je nutno vynaložit pro vyvážení destičky o šířce d a tloušťce t ($t \ll d$) platí vztah:

$$F = 2(d + t)\gamma \cong 2d\gamma \quad (33)$$



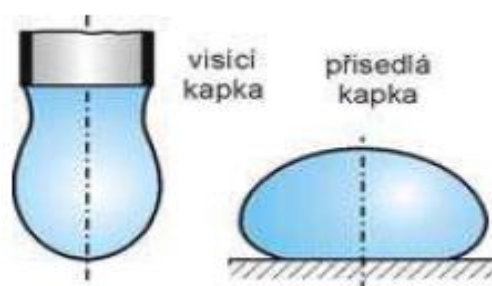
Obrázek 12: Wilhelмова metoda [1]

Obrázek 12 ukazuje experimentální postup pro měření Wilhelmovou metodou [1].

2.5.4 Metoda založená na pozorování tvaru kapky a bubliny

Dalším cenným nástrojem jak zjistit hodnotu kontaktního úhlu smáčení je metoda založená na pozorování tvaru kapek a bublin.

Povrchové nebo mezifázové napětí se zjišťuje porovnáváním skutečného profilu přisedlé nebo visící kapky (obrázek 13) s teoretickým tvarem získaným numerickou integrací Laplaceovy rovnice [1].



Obrázek 13: Přisedlá a visící kapka [1]

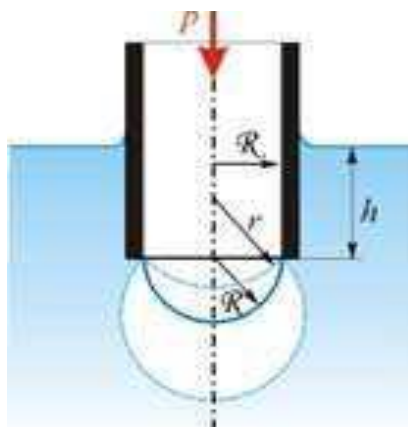
Kontaktní úhel smáčení je možno číst přímo pomocí mikroskopu s goniometrickou funkcí, kdy tato metoda není příliš přesná. Další je snímání videokamerou a poté zpracování pomocí počítačového programu [1], [9].

Technika analýzy profilu kapky byla úspěšně použita u různých druhů systémů. Metoda je absolutní, skutečně statická. K měření jsou zapotřebí pouze malá množství měřitelných látek a postup lze použít i za experimentálně obtížných podmínek – za zvýšených tlaků a teplot. Umožňuje stanovení velmi nízkých hodnot i velmi vysokých povrchových i mezifázových napětí. Měření mohou být prováděna bez zásahu do systému, takže lze sledovat změnu napětí systému s časem [1].

Tento přístup byl původně navržen pro hladký plochý povrch a aplikace na reálné a porézní materiály je doprovázen vysokou nestálostí kontaktního úhlu hlavně vzhledem k poklesu symetrie a ztrátu objemu způsobeného vzlínáním. I přes tyto problémy je metoda používána i na ne zcela ideální povrchy. Je pouze nutno dodržovat některé opatření (ne příliš vysoká drsnost a rozmanitost povrchu, omezení času mezi usazením vzorku a snímání obrazu). Pro materiály s vysokou sací rychlostí a pro hydrofobní materiály s kontaktním úhlem nad 90° je Washburnova metoda nepoužitelná. Ale tato optická metoda poskytuje správné výsledky, protože zde může být použito vysokorychlostního snímání kapky či bubliny videokamerou. To již bylo úspěšně použito při studiu materiálů jako jsou tkáně do plen, kosmetické ubrousky, dále i pro papír [9].

2.5.5 Metoda maximálního přetlaku v bublině

Ve studované kapalině se za působením přetlaku vytváří na konci kapiláry, ponořené pod hladinou, bublina plynu.



Obrázek 14: Metoda maximálního přetlaku v bublině [1]

S růstem bubliny se zmenšuje poloměr jejího zakřivení. Přetlak v bublině je roven součtu hydrostatického tlaku a tlaku potřebného k překonání povrchového napětí:

$$p = h \cdot \rho^{(l)} \cdot g + \frac{2\gamma}{r} \quad (34)$$

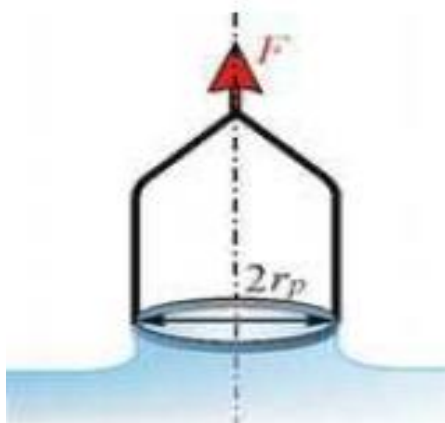
h je hloubka ponoření, $\rho^{(l)}$ hustota kapaliny a r poloměr bubliny. V okamžiku, kdy bublina dosáhne polokruhovitěho tvaru, je r minimální a je rovno poloměru kapiláry R . Tlak v bublině v tomto okamžiku dosahuje maximální hodnoty, $p = h \cdot \rho^{(l)} \cdot g + 2\gamma/R$. Při dalším, i nepatrném zvýšení tlaku se objem bubliny zvětší, takže se člen $2\gamma/R$ zmenšuje, bublina ztrácí stabilitu a odtrhne se. Tato metoda se často používá jako srovnávací [1].

2.5.6 Metoda odtrhování prstence (du Nouyho)

Měří se síla F , potřebná k odtržení tenkého prstence z Pt drátu od fázového rozhraní. Prsteneček musí být dobře smáčen kapalinou ($\theta=0^\circ$). Často se pracuje tak, aby nedošlo k odtržení prstence – pak je tato metoda statická podobně jako metoda Wilhelmyho. Pak platí:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi \cdot r_p} \cdot \Phi \quad (35)$$

Φ je korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Koeficient Φ , uváděný ve speciálních tabulkách, je závislý na geometrii prstence. Častěji než k absolutnímu měření se tento postup používá jako srovnávací metoda. Je to rychlá metoda, dobře použitelná k měření jak povrchového, tak mezifázového napětí [1].



Obrázek 15: Odtrhávací metoda[1]

2.5.7 Metoda vážení kapky (stalagmometrická metoda)

Je určována střední hmotnost kapky, která se odtrhává působením tíže od rovinného povrchu zabroušeného ústí silnostěnné kapiláry o vnějším poloměru r . V hrubém přiblížení se uvažuje, že tíže kapky ($m \cdot g$) je kompenzována silami povrchového napětí.

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \gamma \quad (36)$$

Tato jednoduchá představa však neodpovídá přesně skutečnosti, protože určitá část kapky zůstává viset na konci kapiláry a kromě toho se při odtržení velké kapky vytváří ještě jedna nebo několik drobných kapiček. Velikost zbytku je funkcí objemu kapky V . Korekce je vyjádřena koeficientem Φ , jehož hodnoty jsou tabelovány jako funkce výrazu $(r/V^{1/3})$.

Používá se hlavně jako metoda srovnávací (index ref označuje hodnotu pro srovnávací kapalinu)

$$\frac{\gamma}{\gamma_{ref}} = \frac{m}{m_{ref}} \cdot \frac{\phi}{\phi_{ref}} \quad (37)$$

Při měření mezifázového napětí se stanovuje objem kapky kapaliny (V), která odkápne ze zabroušeného konce kapiláry do druhé kapalné fáze. Uvnitř kapiláry musí být umístěna vždy ta kapalina, která lépe smáčí materiál kapiláry. Konec kapiláry je otočen nahoru nebo dolů podle relativních hustot obou rovnovážných kapalin. Pro mezifázové napětí platí

$$\gamma_{AB} = \frac{V \cdot (\rho_A - \rho_B) \cdot g}{2\pi \cdot r} \cdot \phi \quad (38)$$

Kde r je vnější poloměr zabroušeného ústí kapiláry, ρ_A a ρ_B jsou hustoty rovnovážných fází, g tíhové zrychlení a Φ je korekční faktor, stejný jako u kapkové metody pro měření povrchového napětí [1].

2.6 Modifikace povrchu

Mnoho polymerů má dobré mechanické vlastnosti, které umožňují použití v řadě aplikací. V oblastech, jako jsou ochranné nátěry, adheze a biomateriály jsou však velmi důležité jejich povrchové vlastnosti. Často polymery nemají požadované vlastnosti pro dané aplikace, ale v posledních letech došlo k rozvoji metody úpravy povrchu a zlepšení jak chemických tak i fyzikálních vlastností polymerních povrchů (zlepšení přilnavosti, zvýšení hydrofobnosti, ...).

Některé metody povrchové úpravy umožňují změnu vlastností pouze na povrchu, a neovlivní vlastnosti polymeru hlouběji do polymeru [12].

2.6.1 Plazmování

Plazma je ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (a případně neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu, či roztržením molekul (ionizací). Plazma je čtvrtý stav hmoty. Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu. Plazma je nejrozšířenější forma látky, tvoří až 99 % pozorované atomární hmoty vesmíru.

Stupeň ionizace plazmatu (poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic) je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě. Podle stupně ionizace rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic [13].



Obrázek 16: Plazmový reaktor

Mezi nejčastější aplikace plazmových úprav je povrchové čištění a leptání, zvýšení smáčivosti a přilnavosti polymerů, snížení tření.

Výhody plazmochemických procesů jsou následující: Změna je omezena na horní povrchové vrstvy a nemá vliv na celkové vlastnosti polymerů. Modifikace je do značné míry nezávislá na struktuře. Obecně platí, že změna je poměrně jednotná v celém substrátu. Proces je zcela suchý.

Nevýhody plazmochemických procesů: Je nutný systém ve vakuu, což zvyšuje náklady na provoz. Není snadné dosáhnout 100% kontroly nad chemickým složením povrchu po úpravě [12].

2.6.2 UV záření

UV záření je elektromagnetické záření, jehož přirozeným zdrojem je Slunce. Má kratší vlnovou délku než viditelné světlo a je pro člověka neviditelné. UV záření by mělo fatální důsledky na život na Zemi, pokud by veškeré pronikalo až na zemský povrch. Ve skutečnosti je však pohlcováno při průchodu plynnými obaly Země. Většina UV záření je zachycena již v ionosféře a další část poté ve složkách atmosféry, z nichž nejvyšší podíl má se svým ozónovým obsahem stratosféra.

UV záření jakožto složku elektromagnetického spektra můžeme dělit podle jeho vlnové délky – tedy podle vzdálenosti dvou nejbližších bodů vlnění, které kmitají ve fázi. Průnik UV záření kůží stoupá s rostoucí vlnovou délkou.

- UVA má rozptýl vlnových délek od 315 do 400 nm. Tvoří 99 % slunečního záření, které dopadá na zemský povrch; penetruje hluboko. UVA bylo posuzováno jako méně škodlivé, neboť nezpůsobuje porušení DNA přímo, na rozdíl od UVB a UVC. Dnes je však známo, že může vyvolat vznik reaktivních kyslíkových forem, které mohou s DNA dále reagovat a poškozovat ji.
- UVB má vlnovou délku v rozsahu 280–315 nm. Je z převážné většiny pohlcováno ozónem ve stratosféře – tedy tzv. ozónovou vrstvou. Zhoubné účinky expozice UV záření se odvíjejí hlavně od působení UVB.
- UVC – Jeho vlnová délka je nižší než 280 nm. Má nejvyšší energii z UV záření a je tedy to nejnebezpečnější. Je mu však věnována malá pozornost, neboť prakticky neprochází atmosférou. UVC se totiž uplatňuje při vzniku ozónu, který vzniká z molekuly dikyslíku. Dá se tedy říci, že vrstva kyslíku UVC zachycuje, a to se tak nedostává na zem. Je ovšem nutno zmínit jeho použití k desinfekci v tzv. germicidních lampách, při jejichž použití může dojít k ohrožení člověka [14].

3 PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE PRO PEVNÝ POVRCH

Odhad a porovnávání hodnot kontaktních úhlů je v některých aplikacích dostačující, většinou jsou však data z měření kontaktních úhlů převedena na výpočet volné povrchové energie, což umožňuje charakterizaci pevného povrchu, aniž bychom museli explicitně popsat zkušební kapalinu. Bylo vyvinuto několik různých modelů, přičemž výběr metody závisí jak na povaze testovaného pevného materiálu (polární, nepolární, vysoce- nebo nízko-energetický materiál), tak i na požadovaných výsledcích (celková plocha energie nebo disperzní a polární příspěvky apod.) [9].

3.1 Mezimolekulární interakce

Nekovalentní a neelektrostatické mezimolekulární síly, které se souhrnně nazývají Lifshitz-van der Waalsovy interakce, lze rozdělit do tří skupin podle původu.

1. První skupina (definovaná Keesomem) zahrnuje interakce mezi dvěma molekulami s permanentními dipóly. Energie interakce mezi těmito molekulami je závislá na teplotné energii $k_B T$, jak lze odvodit z následující rovnice:

$$V_{12}^{Keesom} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} = -\frac{C_{12}^P}{r^6} \quad (39)$$

Význam symbolů je následující: V – potenciální energie, μ_1 a μ_2 dipólové momenty molekul 1 a 2, ϵ_0 – dielektrická permitivita, k_B je Boltzmanova konstanta, T absolutní teplota a R vzdálenost interakcí mezi molekulami.

2. Druhý typ (interakce Debye) je vyvolán interakcemi mezi molekulami s permanentními dipóly a sousedními neutrálními molekulami. Potenciální energie těchto sil mezi různými molekulami jsou dány vztahem:

$$V_{12}^{Debye} = -\frac{\alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{C_{12}^I}{r^6} \quad (40)$$

Symbol α označuje polarizaci molekul. Potenciální energie je nezávislá na teplotě.

3. Posledním typem interakcí (Londonovy) vznikají v důsledku náhodných výkyvů v polarizaci molekul. To vede k vytvoření dočasných dipólů, které se navzájem ovlivňují. I když jsou tyto síly nejslabší, v porovnání s předchozími typy, jsou nejvýznamnější, protože se objevuje u všech druhů molekul, a to nejen na polárních molekulách. Tzv. disperzní interakční energie mezi molekulami popisujeme pomocí následujícího vzorce:

$$V_{12}^{London} = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = -\frac{C_{12}^L}{r^6} \quad (41)$$

$I=H\nu$ je ionizační energie, H je Plankova konstanta a ν je frekvence.

Konstanty C_{12}^P , C_{12}^I , C_{12}^L , které se vyskytují v rovnicích 39, 40, 41 charakterizují polaritu, způsobenou interakcemi mezi molekulami 1 a 2. Tyto tři interakce mohou být zahrnuty do jednoho termínu, protože jsou všechny nepřímo úměrné šesté mocnině vzdáleností interagujících molekul a celková interakční energie je dána součtem těchto složek [9].

3.2 Fowkesova metoda

Tato metoda představuje základ pro výpočet povrchové energie především disperzních složek. Míra přitažlivých sil mezi pevnými a kapalnými příspěvky se sčítá. Celkem tedy volná povrchová energie všech energetických složek vyplývá z různých mezimolekulárních interakcí působící mezi komponentami stejného druhu:

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^K + \gamma^I + \gamma^H + \gamma^{AB} + \dots \quad (42)$$

Index L vyjadřuje Londonovy interakce, K Keesomovy interakce, I jsou Debyeovy interakce, H označuje vodíkové vazby a AB jsou interakce mezi kyselinami a zásadami.

Praktický je však celková povrchová volná energie rozdělena pouze do dvou částí: disperzní γ^D a nedisperzní γ^N složky: [9], [15].

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (43)$$

3.2.1 Stanovení disperzní složky

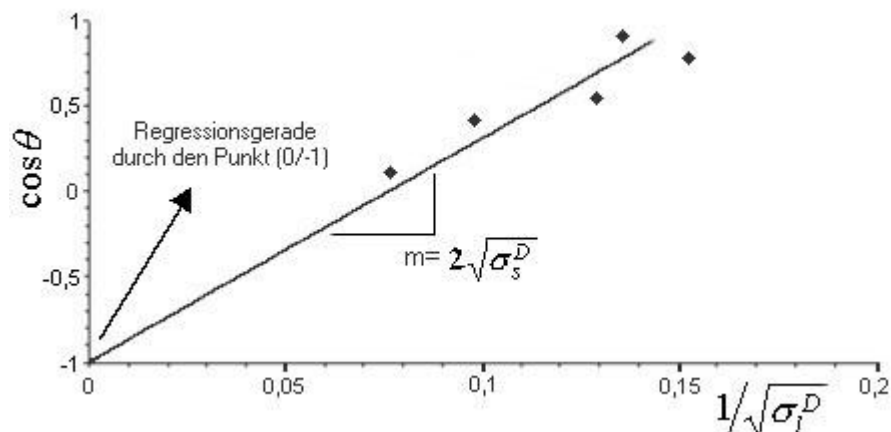
V prvním kroku je vypočtena z měření kontaktních úhlů energie disperzního povrchu pevných látek. Kombinace povrchového napětí pro disperzní podíl je dán rovnicí:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} \quad (44)$$

Po úpravě pomocí Youngovy rovnice dostaneme

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_S^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_L^D}} - 1 \quad (45)$$

Na základě obecné rovnice přímky $y=k \cdot x+q$ se vynese závislost $\cos \theta$ na $\frac{1}{\sqrt{\gamma_L^D}}$. Směrnice přímky potom udává disperzní část povrchové energie pevné látky [9], [15].



Obrázek 17: Stanovení povrchové energie dle Fowkese (1) [15]

3.2.2 Stanovení polární složky

V druhém kroku je vypočtena polární část:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}\right) \quad (46)$$

Dále se předpokládá, že adhezní práce je složena z disperzní a polární části:

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^P \quad (47)$$

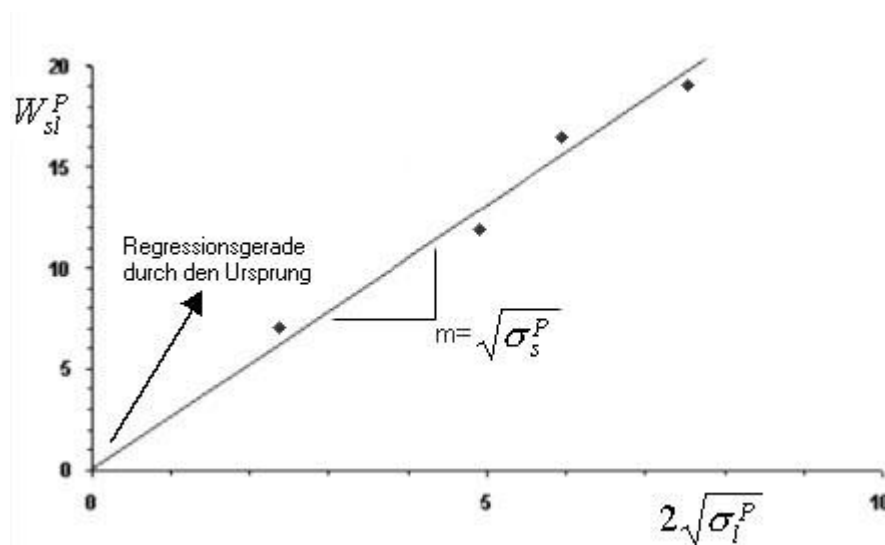
Následnými úpravami dostaneme rovnici:

$$W_{SL}^P = \gamma_L(\cos \theta + 1) - 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} \quad (48)$$

Z tohoto vztahu poté vypočítáme kontaktní úhel se známou disperzní a polární složkou. W_{SL}^P se vypočítá pro každou kapalinu. Polární složka adhezní práce je:

$$W_{SL}^P = 2\sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_L^P} \quad (49)$$

Opět na základě obecné rovnice přímky $y=k \cdot x+q$ se vynese závislost W_{SL}^P na $2\sqrt{\gamma_L^P}$. Směrnice přímky potom udává polární část povrchové energie pevné látky.



Obrázek 18: Stanovení povrchové energie dle Fowkese (2) [15]

Fowkes předpokládal, že interakce fungují přes fázové rozhraní a pomáhají k přilnavosti, důležité jsou tedy pouze disperzní síly.

Je třeba podotknout, že rovnice 48, 49 jsou platné pouze v případě, že kapalina i pevná látka jsou nepolární. Je ale také možné získat přijatelné výsledky, přestože je jeden z těchto prvků nepolární [9], [15].

3.2.3 Rozšíření Fowkesovy metody

U rozšíření Fowkesovy metody nepočítáme jen se dvěma složkami, ale rozdělíme je do tří složek: disperzní a polární složky a výsledný podíl vodíkových vazeb W_{SL}^H :

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^P + W_{SL}^H \quad (50)$$

Výpočet povrchové energie se skládá ze tří kroků. Dva první kroky jsou uvedeny výše. Třetím krokem je výpočet podílu vodíkových vazeb.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^H \cdot \gamma_L^H}\right) \quad (51)$$

Adhezní práce je potom:

$$W_{SL}^H = \gamma_L (\cos \theta + 1) - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}\right) \quad (52)$$

Využitím rovnice

$$W_{SL}^H = 2\sqrt{\gamma_L^H} \cdot \sqrt{\gamma_S^H} \quad (53)$$

vyneseme závislosti W_{SL}^H na $2\sqrt{\gamma_L^H}$. Ze směrnice $\sqrt{\gamma_S^H}$ získáme část vodíkových vazeb v povrchové energii pevné látky [9], [15].

3.3 OWRK metoda

Tato metoda byla vyvinuta Owensem, Wendtem, Rabelem a Kaelblem a podle jejich jmen vznikl i název metody OWRK. Tato teorie je prakticky rozšířením Fowkesovy teorie, můžeme ji použít také v případě, kdy pevné látky a kapaliny jsou polární. Předpokládá se, že disperzní části obou fází se navzájem ovlivňují, stejně tak i polární. Nejsou zde ale žádné interakce mezi polárními a disperzními silami. Hodnota volné povrchové energie se vypočítá jako součet disperzní a polární části $\gamma = \gamma^D + \gamma^P$. Mezifázová energie pak je:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (54)$$

Použitím Youngovy a Young-Dupre rovnice lze předcházející rovnici upravit do tvaru:

$$W_A = \gamma_L (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (55)$$

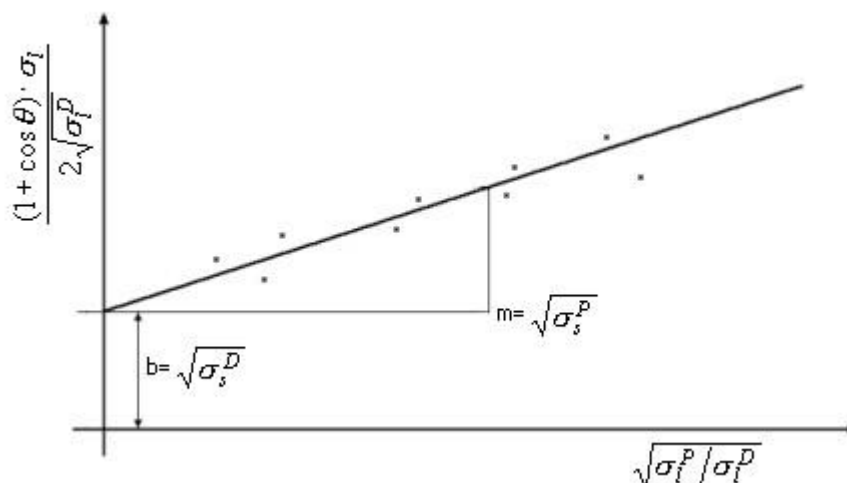
Měřením dvou kapalin se známou hodnotou γ_S^D a γ_L^D (obvykle voda a methylenjodid) umožňuje odhad disperzní a polární části z volné povrchové energie.

V praxi nejsou výsledky této metody absolutně přesné, protože zkušební kapaliny poskytují různé hodnoty polarit. Tato myšlenka vychází ze skutečnosti, že polární příspěvek zahrnuje všechny nedisperzní složky, které většinou obsahují také asymetrické interakce donor-akceptor.

Danal navrhl řešení pro více než dvě zkušební kapaliny. Tento postup je založen na metodě nejmenších čtverců a vzorec má následující podobu:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} \quad (56)$$

Metodu je možné úspěšně aplikovat zejména na polární systémy [9], [16].



Obrázek 19: Stanovení povrchové energie OWRK metodou [16]

3.4 Wu metoda

Také podle tohoto přístupu se povrchová energie rovná součtu disperzní a polární části γ^D a γ^P . Jediný rozdíl oproti Fowkesově či OWRK metodě je, že Wu metoda nepoužívá geometrický průměr, ale harmonický průměr. Tato metoda Wu se používá především pro nízkoe-nergetické systémy jako je voda nebo polymery. Rovnice pro povrchové napětí mezi kapalnou a pevnou fází je následující:

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_{Li} = 4 \left(\frac{\gamma_S^D \gamma_{Li}^D}{\gamma_S^D + \gamma_{Li}^D} + \frac{\gamma_S^P \gamma_{Li}^P}{\gamma_S^P + \gamma_{Li}^P} \right) \quad (57)$$

Index Li ukazuje na použití několik kapalin. U této metody je možná také kombinace geometrického a harmonického průměru:

$$(1 + \cos \theta_i) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{Li}^D} + 4 \frac{\gamma_S^P \gamma_{Li}^P}{\gamma_S^P + \gamma_{Li}^P} \quad (58)$$

popřípadě

$$(1 + \cos \theta_i) = 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{Li}^P} + 4 \frac{\gamma_S^D \gamma_{Li}^D}{\gamma_S^D + \gamma_{Li}^D} \quad (59)$$

Tyto rovnice poskytují dobré výsledky, zejména v systémech s vysokou energií např. skla, oxidy a kovy. Použití kapalin s podobnými hodnotami polární a disperzní části vede často k chybným výsledkům povrchové energie. Proto se zavádí parametr i a j pro označení dvou různých kapalin:

$$D = \sqrt{(\gamma_L^D)_i (\gamma_L^P)_j} - \sqrt{(\gamma_L^D)_j (\gamma_L^P)_i} \quad (60)$$

Obecně platí, že metoda je vhodná pro měření kombinace polymery a běžně dostupných kapalin.[9], [17].

3.5 Metoda stavové rovnice

Tato metoda je založena na termodynamické stavové rovnici v následující formě: $\gamma_{SL} = f(\gamma_S, \gamma_L)$, kde mezifázové napětí γ_{SL} závisí na hodnotě γ_S a γ_L . Berthelot navrhl následující vztah:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L \gamma_S} \quad (61)$$

S použitím Youngovy rovnice můžeme napsat:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \quad (62)$$

To zjednodušuje výpočet γ_S a hodnoty θ , a následné opětovné dosazení do Youngovy rovnice umožňuje získat hodnotu γ_{SL} .

Ward a Neumann uvedli vzorek pro nízkoenergetické povrchy:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2}{(1 - 0,0015\sqrt{\gamma_L \gamma_S})} \quad (63)$$

Zavedením Youngovy rovnice umožňuje výpočet γ_S ze známých hodnot kontaktního úhlu.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S + (0,015\gamma_S - 2)\sqrt{\gamma_S\gamma_L}}{\gamma_L(0,015\sqrt{\gamma_L\gamma_S} - 1)} \quad (64)$$

Vzhledem k odchylkám od geometrického průměru je obvyklé zavést empirický parametr, který slouží jako srovnávací faktor. V této souvislosti se koeficient označuje jako parametr interakce Φ .

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2\phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (65)$$

Parametr interakce Φ se rovná 1 pro ideální fázi. Good se pokusil o výpočet parametru interakce pomocí statistické termodynamiky, ale jen pro relativně jednoduché systémy (neobsahující vodík). Vzhledem k tomu, že teoretický výpočet parametru u složitějších systémů je komplikovanější, Neumann navrhl empirický vztah:

$$\phi = e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (66)$$

Parametr β je univerzální konstanta ($\beta=0,0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$), která neumožňuje získat poměrně dobré výsledky pro systémy s nízkou energií, ale je ovlivněna volbou kapaliny.

Li a Neumann zkombinovali různé rovnice a odvodili následující vztah:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \cdot e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (67)$$

Následné spojení s Youngovou rovnicí:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \cdot e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (68)$$

Další vztah byl koncipován jako stavová rovnice od Wu:

$$\gamma_C = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (69)$$

Bylo zjištěno, že je třeba vzít v úvahu disperzní a polární složky povrchového napětí. Stavová rovnice totiž poskytuje užitečné výsledky pouze tehdy, pokud jsou v systému výlučně disperzní interakce [9], [18].

3.6 Acido-bazická teorie (van Oss teorie)

Van Oss, Good a Chaudhury navrhli základní acido-bazickou teorii. Podle tohoto přístupu se celková povrchová energie systému rovná součtu dvou složek:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (70)$$

Symbol γ^{LW} zahrnuje příspěvek Lifshitz-van der Waalsovy síly, včetně London, Keesom a Debyeových interakcí. Další částí povrchové energie γ je γ^{AB} . Tento příspěvek acido-bazických sil je vyvolaný přenosem elektronů mezi donorem a akceptorem (dárce a příjemcem). Podle tohoto modelu je tedy polární složka povrchové energie rozdělena na kladnou a zápornou hodnotu:

- Kyselá složka povrchové energie γ^+
„elektronový přijímač – akceptor“ Lewisova kyselina
- Zásaditá složka povrchové energie γ^-
„elektronový dárce – donor“ Lewisova zásada

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (71)$$

Povrchovou energii pak lze vypočítat jako:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \right) \quad (72)$$

Levá strana rovnice představuje soudržnost v kapalině a pravá strana přilnavost mezi kapalinou a pevným povrchem. Ve vztahu zůstávají tři neznámé γ_S^{LW} , γ_S^+ a γ_S^- , je tedy nutné měření s třemi kapalinami. Nejméně dvě musí být polární a je doporučeno, aby jedna z nich byla voda. Pokud se použije více než tři kapaliny, použije se při výpočtu metoda nejmenších čtverců v následujícím tvaru:

$$\frac{(1 + \cos \theta_i) \gamma_L}{2 \sqrt{\gamma_{Li}^{LW}}} = \sqrt{\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+} \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^-}{\gamma_{Li}^{LW}}} + \sqrt{\gamma_S^-} \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^+}{\gamma_{Li}^{LW}}} \quad (73)$$

Index i označuje i -tou kapalinu a θ_i je kontaktní úhel měřený s i -tou kapalinou. Ve srovnání s metodou, kdy používáme tři kapaliny, je tato metoda odolná vůči špatnému výběru kapaliny [9], [19].

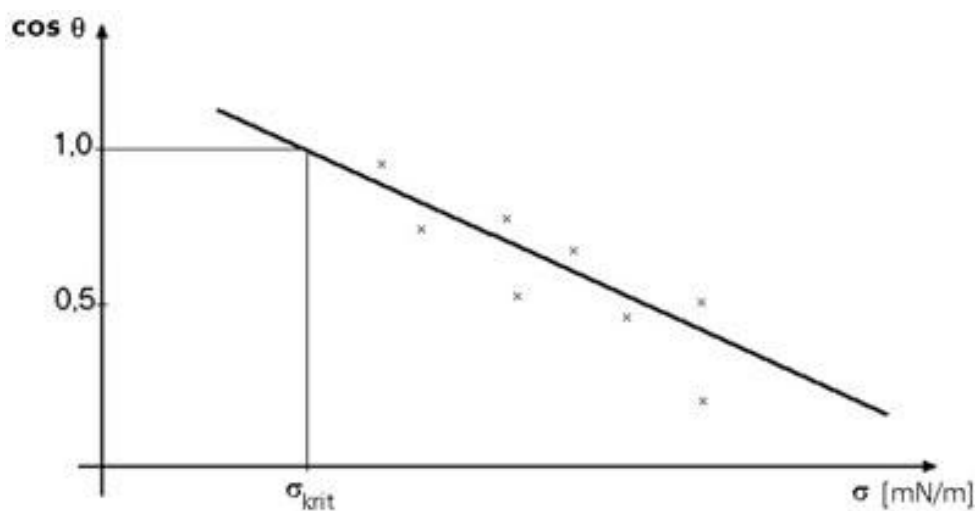
3.7 Zismanova teorie

Zisman si všiml, že korelace $\cos \theta$ a γ je velmi často lineární. Zismanova metoda je založena na měření závislosti $\cos \theta$ na celkovém povrchovém napětí kapalin γ_L , která může být vyjádřena např. $\cos \theta = (f)$.

Po lineární extrapolaci $\cos \theta \rightarrow 1$ se získá hodnota kritické povrchové napětí γ_C . Situace odpovídá tomu, že kapalina na pevném povrchu svírá kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$. Závislost může být popsána funkcí:

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_C - \gamma_L) \quad (74)$$

Parametr b je konstanta typická pro sérii použitých kapalin. Je třeba zdůraznit, že postup platí pouze pro získání γ_s^{LW} pevných látek s nepolárními kapalinami. Kromě toho hodnota γ_C charakterizuje molekulu na pevném povrchu, ale neodpovídá celkové povrchové energii [1], [20].



Obrázek 20: Stanovení kritického povrchového napětí dle Zismana [20]

4 VYUŽITÍ MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ A URČOVÁNÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

Důležitou charakteristikou pevných materiálů z hlediska jejich aplikačního využití je stav a čistota jejich povrchu ať již z fyzikálního, tak i z chemického hlediska. Univerzální metodu pro studium těchto charakteristik představuje měření kontaktního úhlu, poskytující informaci o smáčivosti pevného povrchu použitou kapalnou fází. Tato veličina (během dynamického měření) vykazuje hysterezi, jejíž velikost a časová závislost (proměny během cyklického opakování měření) odráží právě jak fyzikální stav povrchu (zejména jeho nerovnost) tak i jeho chemickou homogenitu (přítomnost nečistot, jiných sloučenin ať už fyzikálně či chemicky adsorbovaných, konfigurace funkčních skupin na fázovém rozhraní). Základní výzkum v této oblasti je stále ještě na počátku vývoje, protože studium povrchových vrstev o tloušťce několika jednotek až stovek molekul přináší řadu komplikací i nových efektů, neznámých jak v makrofázi, tak na molekulární úrovni. Rozvoj technologií ať už v oblasti měření kontaktního úhlu, tak i v přímém studiu pevných povrchů (např. mikroskopie atomárních sil AFM) tak přináší do této oblasti nové podněty vedoucí k prudkému rozvoji jak teorie, tak i praktických aplikací (např. velmi čisté materiály pro elektroniku, nové typy pigmentů pro vodná prostředí, biokompatibilní materiály pro humánní medicínu).

Protože se s jevem povrchové energie a fázového rozhraní setkáváme jak ve většině životních situacích, tak i v různých průmyslových odvětvích, je studium těchto jevů velmi důležité. Jedná se o velmi široké téma od mycích prostředků, barviv až po biologické materiály adsorbující na pevných látkách.

Adsorpce z roztoků na pevných površích je velmi důležitá v mnoha průmyslových postupech a používá se v odvětví barviv, odstraňování organických znečišťujících látek pomocí látek jako je aktivní uhlí, iontové výměny, kde je řešena adsorpce iontů z elektrolytu. Používá se také v analytické chemii v různých chromatografických aplikacích, upravení povrchu povrchově aktivních látek, polymerů a biologických materiálů a stabilizací jejich povrchů.

V každodenním životě se setkáváme s odstraňováním pevných nebo kapalných částic nečistot pomocí povrchově aktivních látek ve vodném roztoku. Použití těchto povrchově aktivních látek k odstranění nečistot je většinou podporováno mechanickým mícháním ve speciálních myčkách a pračkách, aby se urychlil proces čištění. Tento proces však není omezen

pouze na textilní průmysl, k dispozici je široká škála možných substrátů (plast, kov, sklo, keramika, měkké přírodní materiály jako je kůže, vlasy).

Ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu se používá adheze vodného roztoku v aplikaci kontaktních čoček. Vyvíjí se nové čisticí roztoky k lepšímu odstranění nečistot z povrchu kontaktních čoček. Od různých čisticích prostředků na nádobí až po osobní hygienu, šampóny, pleťové krémy se aplikují nové poznatky a technologie v oblasti zlepšení adheze a smáčivosti.

Novým rozvíjejícím se odvětvím je adheze mezi kompozitními strukturami jako je např. sklo-kov a jejich smáčení. Důležité je i adheze mezi nátěrem a podkladem, což se používá v automobilovém průmyslu k lakování karosérií. Použití v potravinářském průmyslu je podmíněno nezávadností a šetrností k životnímu prostředí [21], [22].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 VZORKY

Pro statické měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky byly použity vylisované vzorky PE, PP, PS, PVC. Polyetylen BRALEN RA 2-63 (LDPE) (Slovnaft Polyolefines, s.r.o., Bratislava). Polypropylen CHEMOPETROL N 159-93 a polystyren KRASTEN 154 (SynthosKralupy, s.r.o., Kralupy nad Vltavou). Byly použity připravené vzorky 1 rok staré. Kromě základních vzorků byly použity vzorky různě modifikované (a to UV zářením a plazmováním v různých časech).

Pro dynamické měření kontaktního úhlu smáčení Washburnovou metodou byl použit kaolin. Kaolin se středním rozměrem částic 3μ (Imerys MineralsLtd,Cornwall,UK). Kaolin byl povrchově modifikován plazmováním v časech 8min a 13min.

5.1 Charakteristika používaných vzorků

5.1.1 Polyethylen

Polyetylen s různými vlastnostmi se dnes ve světě vyrábí řadou výrobních technologií. Vzhledem k tomu, že rozdíly ve struktuře se nejvíce projevují v hustotě, dělí se PE obvykle na

- LDPE (low density polyethylene) – nízko hustotní PE: hustota $0,915-0,925\text{g/cm}^3$
- HDPE (high density polyethylene) – vysokohustotní PE: hustota $0,950-0,960\text{g/cm}^3$

PE o hustotě $0,925-0,940\text{g/cm}^3$ bývá označován jako PE o střední hustotě MDPE (medium density polyethylene). Rychle vzrůstající objem výroby je zaznamenán i u lineárního nízko-hustotního PE (hustota $0,915-0,930\text{g/cm}^3$) LLDPE

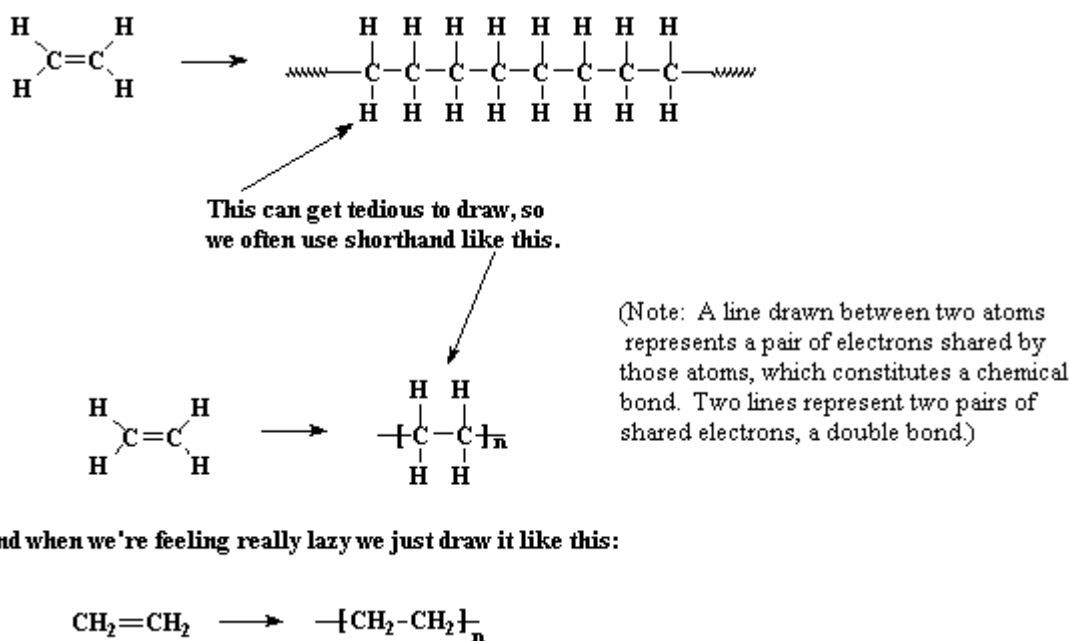
Příprava pevných struktur z polymerů s ohebnými řetězci byla nejméně úspěšná v případě lineárního vysokohustotního polyethylenu. Běžný izotropní semikrystalický polyetylen s lamelární morfologií je ovšem měkký a nepevný materiál. Jeho pevnost v tahu nepřekročí 0,05 GPa a modul pružnosti je nejvýše 2 GPa. A přece je kovalentní vazba mezi atomy uhlíku polyetylenové molekuly velice tuhá a pevná, podobně jako u diamantu.

Nejvýznamnější vlastností extrémně pevného PE je podstatně nižší hustota, než mají jiné pevné materiálu. Mohou se tedy použít k vyztužování kompozitů (vysoký měrný modul, nízký oděr, výborné dielektrické vlastnosti, odolnost proti chemické a světelné degradaci a

nízká navlhavost, naopak omezující je nízká provozní teplota, nízký bod tání, nízká adheze k běžným matricím a také nedostatečná pevnost v tlaku).

Výhodná je kombinace polyetylenových vláken s uhlíkovými v hybridních kompozitech, které pak mají jak vysokou pevnost, tak i houževnatost. Relativně nejvyšší teplotní odolnost mají vlákna připravená roztokovými metodami.

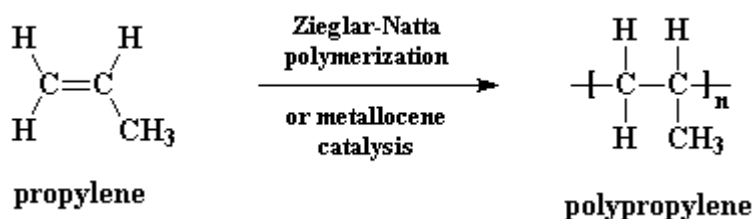
Tento typ PE se začíná používat pro lodní lana a rybářské sítě (dále pak plachty sportovních plachetnic, rogala, neprůstřelné tkaniny a speciální filtry). Zde je příznivá nejen nízká hustota, ale i nízké tření. Z kompozitů vyztužených PE se už vyrábějí ochranné přilby, tlakové nádoby, kapotáže raketových motorů apod. [23], [24].



Obrázek 21: Polymerace PE [25]

5.1.2 Polypropylen

První polymer polypropylenu vznik reakcí PP s koncentrovanou kyselinou sírovou, ale vzniklá lepkavá sraženina tehdy nenašla žádné uplatnění. Moderní historie využívá organokovových katalyzátorů na bázi titanu a hliníku.



Obrázek 22: Polymerace PP [26]

Klasický postup polymerace PP je založen na Ziegler-Nattových katalyzátorech tvořených nejčastěji komplexem TiCl_3 s diethylaluminiumchloridem a triethylalumiem. Jde o heterogenní katalyzátory, tedy tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí. Produkt tak obsahuje vedle izotaktického vždy určitý ataktický podíl a dále podíly, v nichž jsou tyto extrémní případy kombinovány. Jejich vzájemný poměr je ovlivněn použitým katalyzátorem, rozpouštědlem a také podmínkami polymerace. Přítomnost ataktického podílu je nežádoucí, protože zhoršuje mechanické vlastnosti a podléhá fotooxidační degradaci. Polymerace probíhá buď na katalyzátoru naneseném na inertním podkladu, nebo je polymerizačním médiem přímo PP, který je postupně spotřebováván probíhající reakcí.

Krystalizace začínají vznikem krystalizačních zárodků. Když nejsou v tavenině polymeru žádné cizí částice, dochází k homogenní nukleaci, za přítomnosti např. nečistot dojde k heterogenní nukleaci. Nejprve vznikají tenké destičky, kterým se říká lamely. Makromolekuly se v lamelě skládají, tedy ohýbají na jejím povrchu, aby opětovně stoupily do sousedního nebo i vzdálenějšího místa krystalu. Krystalické lamely PP, který ztuhl z taveniny, jsou tvořeny ze skládaných řetězců, v tomto případě se jim říká krystality. V polymeru, který tuhne z taveniny dostatečně pozvolně a bez působení mechanického napětí, se vytvářejí složitější středově souměrné útvary – sférolity.

Vlastnosti PP závisí na teplotě, na čase i na působení vnějšího prostředí. PP má za obvyklých podmínek jak dobrou pevnost, tak i uspokojivou houževnatost, pokud teplota neklesne do záporných hodnot. Z tepelných vlastností je pozoruhodný vysoké bod tání (170°C) a poměrně vysoká maximální teplota použití (až 135°C). PP je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech, teprve při teplotě 90°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Bobtná v uhlovodících, ketonech a esterech. Je citlivý na mechanické napětí a méně odolný vůči ultrafialovému záření. PP lze zpracovat prakticky všemi technologiemi vyvinutými pro termoplasty. Zvlákňuje se, vyfukováním se z něj vyrábějí jak fólie, tak duté

nádoby, vstřikováním produkuje drobné i rozměrné výrobky, vytlačováním se zhotovují trubky, profily a desky, které lze dodatečně svařovat nebo omezeně i tepelně tvarovat [24].

Tabulka 1: Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [24]

| <i>Vlastnost</i> | <i>Izotaktický</i> | <i>Syndiotaktický</i> | <i>Ataktický</i> |
|---|--------------------|-----------------------|------------------|
| Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | 920 - 940 | 890 - 910 | 850 - 900 |
| Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$] | 165 | 135 | - |
| Mez kluzu | vysoká | střední | velmi nízká |
| Rozpustnost v uhlovodících při 20°C | žádná | střední | vysoká |

5.1.3 Polystyren

Polystyren (PS) je aromatický polymer vyrobený z monomeru styrenu, tekutého uhlovodíku, který se získává z ropy. Polystyren je jedním z nejvíce používaných plastů, vyrobí se ho až několik miliard kilogramů za rok. Většina z nás se s PS setkává ve formě nápojových kelímků, balení oříšků apod. Nicméně PS se využívá především jako stavební materiál.

PS byl objeven v roce 1839 Eduardem Simonem, Berlínským lékárníkem. Simon izoloval látku z přírodní pryskyřice, neuvědomoval si však, co vlastně objevil. Teprve německý chemik a ekolog Hermann Staudinger zjistil, že látka se skládá z dlouhých řetězců molekul styrenu. Praktické aplikace se dočkal až v roce 1931, kdy jeho průmyslovou výrobu zahájil německý chemický koncern IG Farben [27], [28].

Z chemického hlediska je PS dlouhý řetězec uhlovodíků, kde se střídají uhlíková centra, k nimž je vždy připojena vinyl skupina. Obsahuje chemické prvky uhlík a vodík [28].

Monomerní styren polymeruje velmi snadno, bez přítomnosti inhibitorů zvolna již stáním za normální teploty (během 1 roku se dosáhne asi 80% konverze). Značné urychlení polymerace způsobuje světlo, teplo a iniciátory. Proto se styren před skladováním a dopravou stabilizuje přidávkem inhibitorů. Pro technickou polymeraci je vhodný jen velmi čistý monomer, minimálně 99,6%, zbavený inhibitorů. Styren polymeruje snadno všemi polymeračními mechanismy. Prakticky se však při výrobě polystyrenových plastů uplatňuje výhradně radikálový mechanismus. Nejdůležitější výrobní technologií pro standardní PS je bloková a suspenzní polymerace [23].



Obrázek 23: Polymerace PS [29]

PS je poměrně tvrdý, ale křehký plast. Rozpouští se v aromatických uhlovodících, vyšších ketonech, tetrahydrofuranu aj. Odolává účinku alkoholů, vody, minerálních olejů a zředěných anorganických kyselin. Při stárnutí křehne a má velký sklon ke vzniku korozi za napětí, což vylučuje jeho použití na mechanicky namáhané výrobky přicházejícími do styku s povrchově aktivními látkami. Je citlivý vůči UV záření a málo odolný vůči teplotě (do 70°C). Uvolňuje se z něj nezreagovaný styren, který je toxický a karcinogenní.

PS se zpracovává převážně injekčním vstřikováním při teplotě 180 -240°C. Dodává se v pestré paletě transparentních i krycích barevných odstínech. Používá se především v průmyslu spotřebním, obalovém, potravinářském a stavebnickém [23], [30].

5.1.4 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) je jedním z nejdůležitějších plastů, který je velice univerzální a používá se téměř ve všech odvětvích společnosti. Má řadu výhodných vlastností a relativně nízkou cenu. Žádný jiný polymer nemá tak široké uplatnění – používá se k opláštění kabelů, pro výrobu potrubí, ubrusů, okenních rámců atd.

PVC byl objeven zcela náhodně a to ponecháním baňky s vinylchloridem na slunci, kdy se uvnitř objevila bílá pevná látka. Při vývoji tohoto materiálu vznikaly problémy především s tuhostí či křehkostí látky. Teprve v roce 1926 se PVC začalo mísit s různými přísadami. Výsledkem byl více flexibilní a lépe zpracovatelný materiál, který brzy dosáhl širokého komerčního využití.

Vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek (radikálový mechanismus). V průmyslu se využívá radikálového mechanismu a technik suspenzí, emulzní a blokové polymerace [23].



Obrázek 24: Polymerace vinylchloridu [31]

Základní surovinou pro výrobu PVC je chlor, který se vyrábí energeticky náročnou elektrolýzou vodného roztoku kuchyňské soli, a ropa. Meziprodukt výroby jsou toxický etylen-dichlorid a karcinogenní vinylchlorid [32].

Vyrobený PVC je bílý prášek s T_g kolem 80°C . Měkne kolem 85°C , zahříváním nad 100°C se začíná rozkládat za odštěpování chlorovodíku. Proto se používají různé stabilizátory, které mají bránit odštěpování HCl, které působí různými mechanismy např. akceptory HCl, antioxidanty, absorbenty UV-záření apod.

Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není obecně dosažitelná u jiných plastů:

- Vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím, organickým chemikáliím
- Nízkou permeabilitou vodní páry, kyslíku a těkavých organických sloučenin
- Vysokou tvrdost, odolnost proti oděru a mechanickou pevnost
- Dobré elektroizolační vlastnosti
- Vysoký lesk
- Samozhášivost danou obsahem chloru

PVC je ve srovnání s PE, PS těžce zpracovatelný. Vedle nízké tepelné stability je to dáno nevýhodnými tokovými vlastnostmi taveniny. To vede k nutnosti používat maziva, změkčovadla a stabilizátory [23].

5.1.5 Al_2O_3 keramika

Al_2O_3 keramika nebo taky nazvaná korundová keramika patří mezi tzv. oxidové keramiky, které se používají jak pro konstrukční tak pro funkční aplikace. Al_2O_3 keramika se získává buď přímou těžbou přírodního korundu, který se však nevyskytuje ve velké míře. Druhá možnost je výroba z bauxitu (směs gibbsitu $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, boehmitu $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ a diasporu $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ s nečistotami SiO_2 , Fe_2O_3 a TiO_2), který je potřeba přechistit. K přečištění se

využívá tzv. Bayerův proces, kdy se bauxit podrobí hydrotermálnímu rozkladu. V roztoku vznikají ionty, působením NaOH za tlaku 0.5 MPa a teploty 150-160 °C dojde k transformaci hydroxidů na hlinitanové ionty. Pevné nečistoty jako SiO_2 , Fe_2O_3 a TiO_2 , které zůstávají nerozpuštěny, jsou odstraněny filtrací ("červený kal") a chlazeny. Do roztoku jsou nasazeny zárodky gibbsitu, materiál se vysuší a vzniknou aglomeráty, které ztratily velké množství vody. Produktem těchto procesů jsou přechodné Al_2O_3 (hlavně γ - Al_2O_3). Proto většinou následuje kalcinace (1300 až 1400°C), která je však spojena s růstem částic. V technologii přípravy keramického prášku dále následuje například přesívání, mletí, mísení, sušení, atd. Přesíváním se keramický prášek zbaví velkých částic a aglomerátů.



Obrázek 25: Keramický prášek[33]

Vlastnosti a chování můžeme ovlivnit jak při přípravě keramického prášku a i různými přísadami, kterými lze snížit značnou křehkost keramiky. Jsou to např. různé kovové fáze, kdy kovové částice zbrzdí nebo úplně zastaví trhlinu šířící se v keramice.

Typické aplikace korundové keramiky jsou u materiálů s otěrovými částmi (např. vodiče textilních vláken), filtry a membrány, substráty pro elektronické obvody, pancéřování a biokeramické implantáty [33].

Tabulka 2: Modifikace Al_2O_3

| (Al_2O_3) | Krystalová soustava |
|-------------------------------|---|
| označení fází | |
| α | Trigonální často popsána hexagonální buňkou |
| γ | Kubická |
| η | Kubická |
| χ | Hexagonální |
| δ | Tetragonální |
| θ | Monoklinická |
| κ | Ortorhombická |

6 PŘÍSTOJE A MĚŘÍCÍ KAPALINY

6.1 Přístrojové vybavení

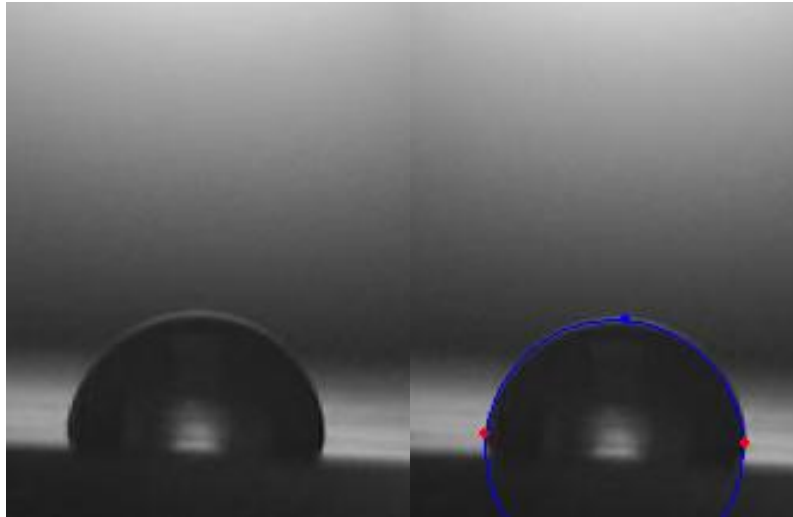
6.1.1 Pro metodu sedící kapky

- Pro měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky byl použit přístroj Surface Energy Evaluation System (See System), vybavený CCD kamerou. Tento přístroj je spojen k počítači, který slouží jak k záznamu tvaru kapky, tak i k následnému softwarovému vyhodnocení. Pro nanášení kapek na pevný povrch byla použita mikropipeta a dané příslušenství.



Obrázek 26: *Surface Energy Evaluation System*

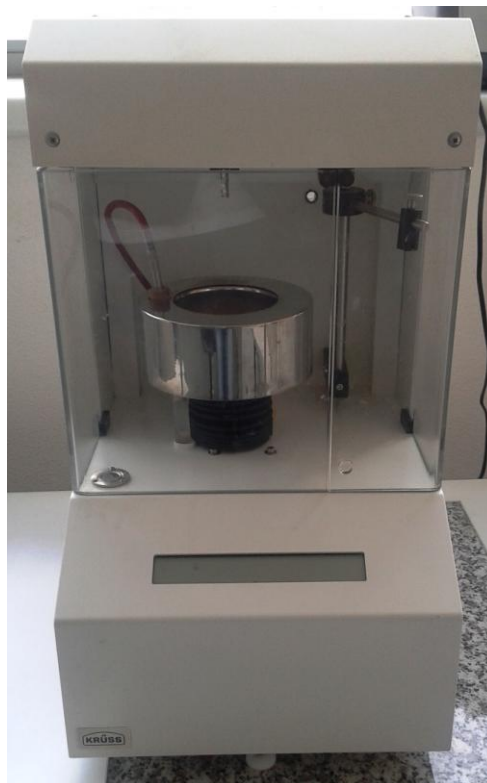
- Kapky měřené kapaliny byly nanášeny na povrch polymerního materiálu mikropipetou o objemu 4 μ l. Při nanášení bylo nutné, aby všechny kapky byly přibližně stejně velké. Nanesené kapky byly poté vyhodnoceny pomocí přístroje Surface Energy Evaluation System. Kružnice je opsána třemi a více body (metodou nejmenších čtverců), tyto body charakterizují přibližný tvar kapky. Kontaktní úhel smáčení se vypočítá jako tangenta opsané kružnice.



Obrázek 27: Vyhodnocení tvaru kapky pomocí SEE systému

6.1.2 Pro Washburnovu metodu

- Pro měření kontaktního úhlu smáčení Washburnovou metodou byl použit Tenziometr K12 se systémem LabDesk 2.0. Tento přístroj od firmy Krüss slouží k měření dynamických kontaktních úhlů smáčení různých materiálů v různých kapalinách.

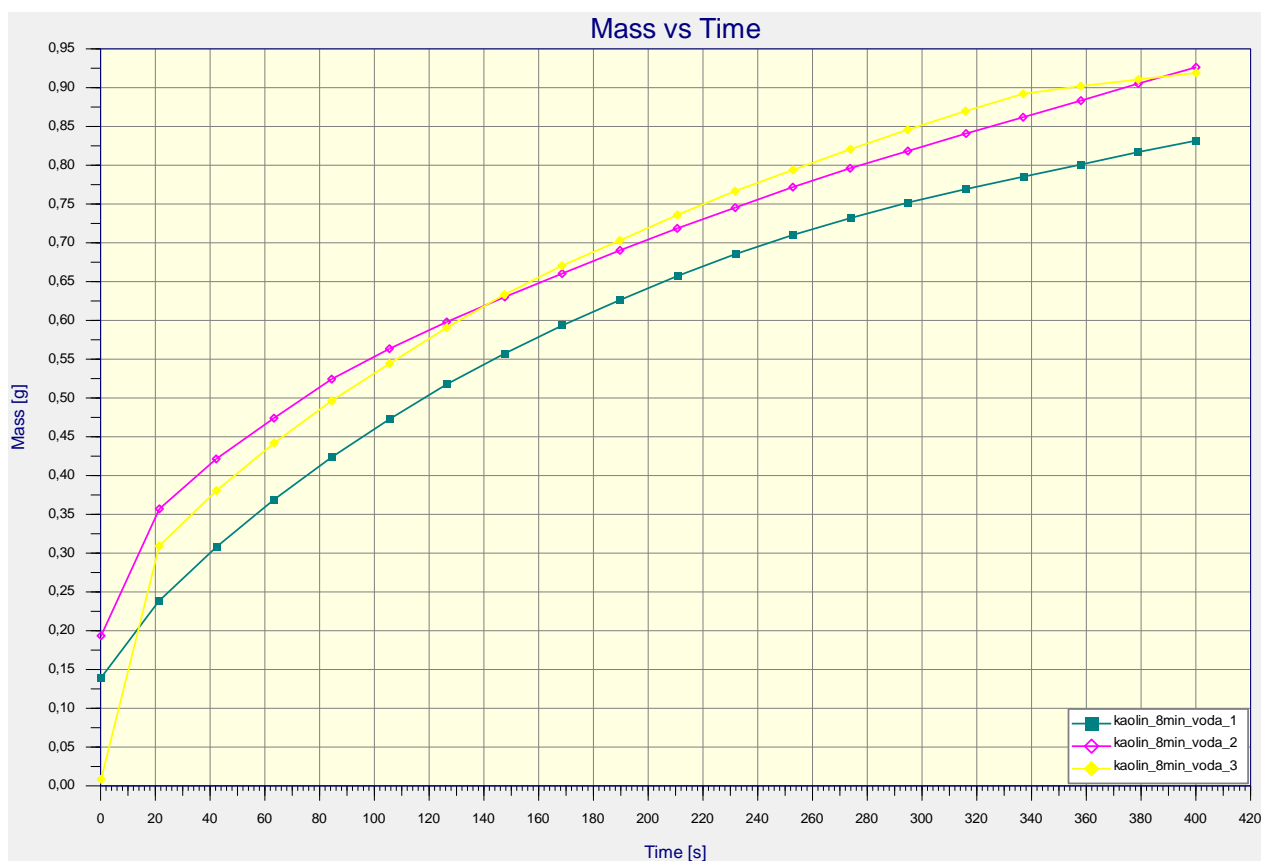


Obrázek 28: Tenziometr Krüss
K12 a příslušenství

Tabulka 3: Technická specifikace Tensiometru K12 Krüss

| | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Rozsah pro měření povrchového napětí | 0 - 500 MN/M |
| Rozlišení snímače | 0,15 mm |
| Vážicí plocha | 110 g s rozlišením 0,1 mg |
| Dělení stupnice | $\pm 0,01$ mN/m |
| Maximální zdvih | 50 mm |
| Termostatická lázeň | -10 + 100 °C |

- Daný materiál byl v určeném množství (cca 2,5g) umístěn do měřicí nádoby a umístěn do čelistí tensiometru. Softwarem bylo zaznamenáváno vztlínání kapaliny do materiálu. Mimo výslednou hodnotu kontaktního úhlu smáčení software graficky vyhodnotil závislost síly na čase (viz přílohy).



Obrázek 29: Grafická závislost síly na čase u kaolinu plazmovaného 8min, smáčecí kapalina voda

6.1.3 Výpočetní program SECC 1.1

Pomocí výpočetního programu SECC 1.1 (System for Surface Energy Calculation) byly vypočteny hodnoty povrchového napětí u jednotlivých materiálech. Byly použity numerické

modely Fowkes, Wu a van Oss. Při výpočtu spolu některé kapaliny a jejich kontaktní uhly nedaly konkrétní výsledky.

Tabulka 4: Technická specifikace SECC 1.1

| SECC 1.1 | |
|--|---|
| System for Surface Energy Calculation | |
| Documentation | .user manual SECC_MANUAL.PDF |
| Website | http://www.ft.utb.cz/czech/ufmi/en_index.php |
| Authors | Pavel Urban Lubomír Lapčík Petr Smolka |

6.2 Charakteristika použitých kapalin

Pro měření pomocí metody sedící kapky na pevných površích PE, PP, PS, PVC byly použity tyto čtyři kapaliny: destilovaná voda (DV), diiodomethan (MI), etylenglykol (EG) a etylalkohol (EA).

Pro měření pomocí Washburnovy metody u materiálu kaolín byly nejprve použity kapaliny destilovaná voda, etylenglykol a diiodomethan. U posledních dvou kapalin však při měření nedocházelo k správnému smáčení kaolínu danými kapalinami. Proto byly nahrazeny, a to kapalinami etylalkohol a dimethylsulfoxid (DS).

Tabulka 5: Charakteristika použitých kapalin

| Kapalina | Hustota ρ [g/cm ³] | Viskozita η [mPa.s] | Povrchové napětí γ [mN/m] | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] |
|------------------|--|-----------------------------|--|---|------------------------------------|
| diiodomethan | 3,325 | 2,01 | 50,8 | 48,5 | 2,3 |
| ethylenglykol | 1,109 | 20,01 | 47,5 | 29,3 | 18,2 |
| ethylalkohol | 0,789 | 1,16 | 22,1 | 17,5 | 4,6 |
| destilovaná voda | 0,997 | 1,00 | 72,3 | 18,7 | 53,6 |
| dimethylsulfoxid | 0,500 | 0,50 | 44,0 | 36,0 | 8,0 |

7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

V tomto oddíle budou uvedeny výsledky měření kontaktního úhlu smáčení statickou metodou sedící kapky a dynamickou Washburnovou metodou. Dále se budeme zabývat výsledky výpočtu povrchové energie pomocí výpočetního programu SECC 1.1 s využitím různých numerických modelů.

7.1 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu smáčení

V tabulkách jsou uvedeny průměrné hodnoty s chybou měření. Kompletní výsledky jsou uvedeny v příloze I.

7.1.1 Pro metodu sedící kapky

Materiál PE a jeho modifikace

Tabulka 6: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PE a jeho modifikace

| PE | Θ [°] |
|----------------------------|--------------------------------|
| destilovaná voda | 89,5±1,3 |
| diiodomethan | 46,0±0,4 |
| ethylenglykol | 64,6±0,3 |
| ethylenalkohol | 19,8±0,2 |
| PE plazmovaný 5min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 66,9±0,9 |
| diiodomethan | 45,9±0,3 |
| ethylenglykol | 57,5±0,7 |
| ethylenalkohol | 13,9±0,4 |
| PE plazmovaný 10min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 64,3±0,5 |
| diiodomethan | 44,7±0,1 |
| ethylenglykol | 51,3±0,3 |
| ethylenalkohol | 13,5±0,0 |
| PE plazmovaný 15min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 61,2±0,1 |
| diiodomethan | 27,3±0,1 |
| ethylenglykol | 52,9±0,4 |
| ethylenalkohol | 13,8±0,0 |
| PE UV záření 1hod | Θ [°] |
| destilovaná voda | 89,9±0,4 |
| diiodomethan | 41,1±0,2 |

| | |
|----------------|----------|
| ethylenglykol | 60,9±0,3 |
| ethylenalkohol | 20,5±0,6 |

Materiál PP a jeho modifikace

*Tabulka 7: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáče-
ní pro PP a jeho modifikace*

| PP | Θ [°] |
|----------------------------|--------------|
| destilovaná voda | 85,8±0,2 |
| diiodomethan | 47,1±0,1 |
| ethylenglykol | 63,4±0,4 |
| ethylenalkohol | 17,0±0,1 |
| PP plazmovaný 5min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 65,4±0,5 |
| diiodomethan | 39,0±0,7 |
| ethylenglykol | 57,7±0,1 |
| ethylenalkohol | 14,7±0,0 |
| PP plazmovaný 10min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 65,3±0,4 |
| diiodomethan | 38,5±0,7 |
| ethylenglykol | 47,7±0,4 |
| ethylenalkohol | 14,6±0,2 |
| PP plazmovaný 15min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 57,0±1,3 |
| diiodomethan | 50,4±0,4 |
| ethylenglykol | 46,9±0,3 |
| ethylenalkohol | 14,6±0,3 |

Materiál PS a jeho modifikace

*Tabulka 8: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáče-
ní pro PS a jeho modifikace*

| PS plazmovaný 5min | Θ [°] |
|----------------------------|--------------|
| destilovaná voda | 73,9±0,5 |
| diiodomethan | 50,2±0,5 |
| ethylenglykol | 54,7±0,4 |
| ethylenalkohol | 13,7±0,4 |
| PS plazmovaný 15min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 50,7±1,2 |
| diiodomethan | 43,9±0,0 |
| ethylenglykol | 52,0±0,8 |
| ethylenalkohol | 10,8±0,4 |

| PS UV záření 2hod | Θ [°] |
|--------------------------|--------------------------------|
| destilovaná voda | 78,5±0,4 |
| diiodomethan | 55,6±0,7 |
| ethylenglykol | 56,1±0,2 |
| ethylenalkohol | 14,0±0,4 |

Materiál PVC

Tabulka 9: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PVC

| PVC | Θ [°] |
|------------------|--------------------------------|
| destilovaná voda | 71,2±0,4 |
| diiodomethan | 23,2±0,6 |
| ethylenglykol | 56,8±0,5 |
| ethylenalkohol | 12,3±0,3 |

7.1.2 Pro Washburnovu metodu

Materiál kaolin a jeho modifikace

Tabulka 10: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro kaolin a jeho modifikace

| Kaolin | Θ [°] |
|--------------------------------|--------------------------------|
| destilovaná voda | 85,5±0,2 |
| ethylenalkohol | 63,0±1,8 |
| dimethylsulfoxid | 75,1±0,1 |
| Kaolin plazmovaný 8min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 78,1±0,1 |
| ethylenalkohol | 62,1±1,0 |
| dimethylsulfoxid | 67,9±1,6 |
| Kaolin plazmovaný 13min | Θ [°] |
| destilovaná voda | 76,0±0,1 |
| ethylenalkohol | 61,7±0,1 |
| dimethylsulfoxid | 65,21±0,1 |

7.2 Výpočet povrchové napětí

Pro výpočet povrchové energie byl využit systém SECC 1.1 a byly použity numerické modely Fowkes, Wu a van OSS.

7.2.1 Fowkesova metoda

U této metody jsme vypočítali všechny možné kombinace kapalin. Při výpočtu materiálů PE, PP, PS a PVC jsme nedostali výsledek pouze u kombinace kapalin diiodomethan a etylalkohol (MI+EA). U PVC navíc u kombinace destilovaná voda a etylalkohol (DV+EA). U materiálu kaolin a jejich modifikacích jsme nezískali výsledek u kombinace kapalin etylalkohol a dimethylsulfoxid (EA+DS)

- Materiál PE a jeho modifikace

Tabulka 11: Povrchová energie u PE

| | PE | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 36,47 | 1,42 | 37,90 |
| DV+EG | 20,34 | 4,81 | 25,15 |
| DV+EA | 14,04 | 7,25 | 21,28 |
| MI+EG | 36,47 | 0,01 | 36,48 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 7,64 | 21,24 | 28,88 |
| Aritmetický průměr | | | 29,94 |
| Směrodatná odchylka | | | 6,41 |
| Chyba měření | | | 1,28 |

Tabulka 12: Povrchová energie u PE plazmovaného 5min

| PE plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 36,53 | 9,89 | 46,42 |
| DV+EG | 7,33 | 28,38 | 35,70 |
| DV+EA | 5,56 | 30,87 | 36,42 |
| MI+EG | 36,53 | 0,50 | 37,03 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 3,64 | 41,40 | 45,04 |
| Aritmetický průměr | | | 40,12 |
| Směrodatná odchylka | | | 4,62 |
| Chyba měření | | | 0,92 |

Tabulka 13: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min

| PE plazmování 10min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 37,17 | 11,03 | 48,2 |
| DV+EG | 9,79 | 27,68 | 37,48 |
| DV+EA | 4,85 | 34,44 | 39,28 |
| MI+EG | 37,17 | 1,34 | 38,51 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 1,01 | 67,24 | 68,25 |
| Aritmetický průměr | | | 46,34 |
| Směrodatná odchylka | | | 11,60 |
| Chyba měření | | | 2,32 |

Tabulka 14: Povrchová energie u PE plazmovaného 15min

| PE plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 45,30 | 9,94 | 55,24 |
| DV+EG | 6,84 | 34,13 | 40,98 |
| DV+EA | 4,03 | 38,94 | 42,97 |
| MI+EG | 45,30 | 0,02 | 45,32 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 1,50 | 60,34 | 61,84 |
| Aritmetický průměr | | | 49,27 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,97 |
| Chyba měření | | | 1,59 |

Tabulka 15: Povrchová energie u PE UV záření 1hod

| PE UV záření 1hod | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 39,05 | 1,04 | 40,09 |
| DV+EG | 25,23 | 3,32 | 28,55 |
| DV+EA | 14,12 | 7,02 | 21,14 |
| MI+EG | 39,05 | 0,02 | 39,07 |
| MI+EA | 12,74 | 9,09 | 21,83 |
| EG+EA | 4,53 | 33,96 | 38,49 |
| Aritmetický průměr | | | 31,53 |
| Směrodatná odchylka | | | 8,06 |
| Chyba měření | | | 1,34 |

- Materiál PP a jeho modifikace

Tabulka 16: Povrchová energie u PP

| PP | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 35,88 | 2,15 | 38,02 |
| DV+EG | 17,63 | 7,47 | 25,11 |
| DV+EA | 12,63 | 9,90 | 22,53 |
| MI+EG | 88,00 | 0,07 | 35,94 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 7,33 | 23,01 | 30,35 |
| Aritmetický průměr | | | 30,39 |
| Směrodatná odchylka | | | 5,46 |
| Chyba měření | | | 1,09 |

Tabulka 17: Povrchová energie u PP plazmovaného 5min

| PP plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 40,11 | 9,48 | 49,58 |
| DV+EG | 6,33 | 31,07 | 37,40 |
| DV+EA | 5,06 | 33,04 | 38,10 |
| MI+EG | 40,11 | 0,09 | 40,19 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 3,63 | 41,19 | 44,82 |
| Aritmetický průměr | | | 42,02 |
| Směrodatná odchylka | | | 4,18 |
| Chyba měření | | | 0,84 |

Tabulka 18: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min

| PP plazmování 10min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 40,36 | 9,45 | 49,8 |
| DV+EG | 13,15 | 23,58 | 36,73 |
| DV+EA | 5,04 | 33,17 | 38,21 |
| MI+EG | 40,36 | 1,17 | 41,53 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 0,22 | 85,17 | 85,38 |
| Aritmetický průměr | | | 50,33 |
| Směrodatná odchylka | | | 16,52 |
| Chyba měření | | | 3,03 |

Tabulka 19: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min

| PP plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 34,05 | 16,47 | 50,52 |
| DV+EG | 7,97 | 36,32 | 44,30 |
| DV+EA | 3,05 | 45,31 | 48,36 |
| MI+EG | 34,05 | 3,46 | 37,51 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 0,13 | 89,06 | 89,18 |
| Aritmetický průměr | | | 53,97 |
| Směrodatná odchylka | | | 16,57 |
| Chyba měření | | | 3,31 |

- Materiál PS a jeho modifikace

Tabulka 20: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min

| PS plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 34,16 | 7,23 | 41,39 |
| DV+EG | 14,73 | 16,01 | 30,74 |
| DV+EA | 7,91 | 21,82 | 29,73 |
| MI+EG | 34,16 | 1,50 | 35,66 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 2,23 | 52,53 | 54,75 |
| Aritmetický průměr | | | 38,45 |
| Směrodatná odchylka | | | 8,34 |
| Chyba měření | | | 1,67 |

Tabulka 21: Povrchová energie u PS plazmovaného 15min

| PS plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 37,60 | 18,63 | 56,23 |
| DV+EG | 2,75 | 52,44 | 55,19 |
| DV+EA | 2,12 | 54,37 | 56,49 |
| MI+EG | 37,60 | 1,10 | 38,70 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 1,43 | 62,1 | 63,53 |
| Aritmetický průměr | | | 54,03 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,50 |
| Chyba měření | | | 1,50 |

Tabulka 22: Povrchová energie u PS UV záření 2hod

| PS UV záření 2hod | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 31,10 | 6,09 | 37,19 |
| DV+EG | 17,81 | 11,25 | 29,06 |
| DV+EA | 9,70 | 16,62 | 26,32 |
| MI+EG | 31,1 | 2,18 | 33,28 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 2,86 | 46,99 | 49,85 |
| Aritmetický průměr | | | 35,14 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,51 |
| Chyba měření | | | 1,50 |

- Materiál PVC

Tabulka 23: Povrchová energie u PVC

| PVC | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 46,78 | 5,14 | 51,92 |
| DV+EG | 10,75 | 21,12 | 31,87 |
| DV+EA | x | x | x |
| MI+EG | 7,06 | 25,02 | 32,08 |
| MI+EA | x | x | x |
| EG+EA | 3,45 | 43,08 | 46,53 |
| Aritmetický průměr | | | 40,60 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,90 |
| Chyba měření | | | 1,98 |

- Materiál kaolin a jeho modifikace

Tabulka 24: Povrchová energie u kaolinu

| kaolin | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+EA | 2,37 | 20,17 | 22,54 |
| DV+DS | 5,63 | 15,56 | 21,20 |
| EA+DS | x | x | x |
| Aritmetický průměr | | | 21,87 |
| Směrodatná odchylka | | | 0,67 |
| Chyba měření | | | 0,34 |

Tabulka 25: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min

| Kaolin plazmování 8 min | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+EA | 1,19 | 29,54 | 30,73 |
| DV+DS | 6,04 | 20,63 | 26,66 |
| EA+DS | x | x | x |
| Aritmetický průměr | | | 28,70 |
| Směrodatná odchylka | | | 2,03 |
| Chyba měření | | | 1,02 |

Tabulka 26: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min

| Kaolin plazmování 13 min | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+EA | 0,95 | 32,40 | 33,36 |
| DV+DS | 6,48 | 21,77 | 28,25 |
| EA+DS | x | x | x |
| Aritmetický průměr | | | 30,81 |
| Směrodatná odchylka | | | 2,55 |
| Chyba měření | | | 1,27 |

7.2.2 Metoda van Oss

U této metody jsme získali výsledky pouze u některých materiálů a některých modifikací. Výpočet se prováděl u PE, PP, PS a PVC s kombinací kapalin destilovaná voda, diiodo-methan a etylenglykol (DV+MI+EG).

U kaolinu a jeho modifikacích to potom byla kombinace kapalin destilovaná voda, dimethyl-sulfoxid a etylalkohol (DV+DS+EA).

- Materiál PE a jeho modifikace

Tabulka 27: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min

| PE plazmování 10min | | | | | |
|----------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+MI+EG | 37,17 | 0,94 | 0,03 | 8,28 | 38,11 |

- Materiál PP a jeho modifikace

Tabulka 28: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min

| PP plazmování 10min | | | | | |
|----------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+MI+EG | 40,36 | 0,85 | 0,03 | 7,07 | 41,21 |

Tabulka 29: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min

| PP plazmování 15min | | | | | |
|----------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+MI+EG | 34,05 | 3,4 | 0,25 | 11,55 | 37,45 |

- Materiál PS a jeho modifikace

Tabulka 30: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min

| PS plazmování 5min | | | | | |
|---------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+MI+EG | 34,16 | 1,45 | 0,1 | 5,42 | 35,61 |

Tabulka 31: Povrchová energie u PS UV záření 2hod

| PS UV záření 2hod | | | | | |
|--------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+MI+EG | 31,1 | 2,12 | 0,29 | 3,9 | 33,22 |

- Materiál kaolin a jeho modifikace

Tabulka 32: Povrchová energie u kaolinu

| Kaolin | | | | | |
|---------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+DS+EA | 14,75 | 0,7 | 0,02 | 6,72 | 15,45 |

Tabulka 33: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min

| Kaolin plazmování 8min | | | | | |
|-------------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+DS+EA | 15,03 | 1,2 | 0,04 | 9,76 | 16,24 |

Tabulka 34: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min

| Kaolin plazmování 13min | | | | | |
|--------------------------------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | γ^D | γ (AB) | γ (+) | γ (-) | γ |
| DV+DS+EA | 15,16 | 1,39 | 0,05 | 10,68 | 16,55 |

7.2.3 Wu metoda

Výpočet se prováděl u PE, PP, PS a PVC a jejich modifikací s kombinací kapalin destilovaná voda s diiodomethanem, etylalkoholem a etylenglykolem. Vždy se kombinovaly dvě kapaliny.

U kaolinu a jeho modifikacích to potom byla kombinace kapalin destilovaná voda, dimethylsulfoxid a etylalkohol.

- Materiál PE a jeho modifikace

Tabulka 35: Povrchová energie u PE

| PE | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 12,59 | 13,03 | 25,62 |
| DV+EG | 15,43 | 11,41 | 26,84 |
| DV+EA | 37,34 | 5,05 | 42,39 |
| Aritmetický průměr | | | 31,62 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,63 |
| Chyba měření | | | 2,54 |

Tabulka 36: Povrchová energie u PE plazmovaného 5min

| PE plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 11,53 | 27,34 | 38,87 |
| DV+EG | 10,75 | 28,16 | 38,91 |
| DV+EA | 37,39 | 14,96 | 52,36 |
| Aritmetický průměr | | | 43,38 |
| Směrodatná odchylka | | | 6,35 |
| Chyba měření | | | 2,12 |

Tabulka 37: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min

| PE plazmování 10min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 11,45 | 29,24 | 40,69 |
| DV+EG | 12,8 | 27,88 | 40,69 |
| DV+EA | 37,96 | 16,11 | 54,08 |
| Aritmetický průměr | | | 45,15 |
| Směrodatná odchylka | | | 6,31 |
| Chyba měření | | | 2,10 |

Tabulka 38: Povrchová energie u PE plazmovaného 15min

| PE plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 11,32 | 31,61 | 42,94 |
| DV+EG | 11,42 | 31,51 | 42,92 |
| DV+EA | 45,44 | 16,1 | 61,54 |
| Aritmetický průměr | | | 49,13 |
| Směrodatná odchylka | | | 8,77 |
| Chyba měření | | | 2,2 |

Tabulka 39: Povrchová energie u PE UV záření 1hod

| PE UV záření 1hod | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 12,56 | 12,85 | 25,41 |
| DV+EG | 18,43 | 9,83 | 28,27 |
| DV+EA | 39,65 | 4,54 | 44,19 |
| Aritmetický průměr | | | 32,62 |
| Směrodatná odchylka | | | 8,26 |
| Chyba měření | | | 2,65 |

- Materiál PP a jeho modifikace

Tabulka 40: Povrchová energie u PP

| PP | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 36,81 | 6,6 | 43,41 |
| DV+EG | 14,18 | 13,93 | 28,11 |
| DV+EA | 12,49 | 15 | 27,49 |
| Aritmetický průměr | | | 33,00 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,36 |
| Chyba měření | | | 2,43 |

Tabulka 41: Povrchová energie u PP plazmovaného 5min

| PP plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 40,61 | 15 | 55,61 |
| DV+EG | 10,32 | 29,7 | 40,03 |
| DV+EA | 11,41 | 28,5 | 39,92 |
| Aritmetický průměr | | | 45,19 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,37 |
| Chyba měření | | | 2,43 |

Tabulka 42: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min

| PP plazmování 10min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 40,83 | 15 | 55,83 |
| DV+EG | 14,67 | 25,57 | 40,25 |
| DV+EA | 11,42 | 28,57 | 39,99 |
| Aritmetický průměr | | | 45,36 |
| Směrodatná odchylka | | | 7,41 |
| Chyba měření | | | 2,47 |

Tabulka 43: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min

| PP plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 35,21 | 20,55 | 55,76 |
| DV+EG | 12,96 | 32,86 | 45,82 |
| DV+EA | 11,14 | 34,96 | 46,09 |
| Aritmetický průměr | | | 49,22 |
| Směrodatná odchylka | | | 4,62 |
| Chyba měření | | | 1,54 |

- Materiál PS a jeho modifikace

Tabulka 44: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min

| PS plazmování 5min | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 35,31 | 12,08 | 47,39 |
| DV+EG | 14,07 | 20,65 | 34,71 |
| DV+EA | 11,88 | 22,38 | 34,27 |
| Aritmetický průměr | | | 38,79 |
| Směrodatná odchylka | | | 6,08 |
| Chyba měření | | | 2,02 |

Tabulka 45: Povrchová energie u PS plazmovaného 15min

| PS plazmování 15min | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 38,34 | 22,95 | 61,3 |
| DV+EG | 9,98 | 41,57 | 51,51 |
| DV+EA | 11,2 | 39,72 | 50,92 |
| Aritmetický průměr | | | 54,58 |
| Směrodatná odchylka | | | 4,76 |
| Chyba měření | | | 1,59 |

Tabulka 46: Povrchová energie u PS UV záření 2hod

| PS UV záření 2hod | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 32,65 | 10,57 | 43,22 |
| DV+EG | 15,11 | 17,27 | 32,39 |
| DV+EA | 12,14 | 19,35 | 31,5 |
| Aritmetický průměr | | | 35,70 |
| Směrodatná odchylka | | | 5,33 |
| Chyba měření | | | 1,75 |

- Materiál PVC

Tabulka 47: Povrchová energie u PVC

| PVC | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 46,85 | 11,21 | 58,06 |
| DV+EG | 12,18 | 23,85 | 36,03 |
| DV+EA | 11,83 | 24,17 | 36 |
| Aritmetický průměr | | | 43,36 |
| Směrodatná odchylka | | | 10,39 |
| Chyba měření | | | 3,45 |

- Materiál kaolin a jeho modifikace

Tabulka 48: Povrchová energie u kaolinu

| Kaolin | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+EA | 5,6 | 21,6 | 27,2 |
| DV+DS | 7,36 | 19,53 | 26,9 |
| EA+DS | 32,61 | -1,94 | 30,67 |
| Aritmetický průměr | | | 28,26 |
| Směrodatná odchylka | | | 1,71 |
| Chyba měření | | | 0,57 |

Tabulka 49: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min

| Kaolin plazmování 8min | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 5,5 | 26,78 | 32,28 |
| DV+EG | 8,7 | 22,75 | 31,45 |
| DV+EA | 40,26 | -2,16 | 38,1 |
| Aritmetický průměr | | | 33,94 |
| Směrodatná odchylka | | | 2,96 |
| Chyba měření | | | 0,99 |

Tabulka 50: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min

| Kaolin plazmování 13min | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Disperzní podíl γ^D [mN/m] | Polární podíl γ^P [mN/n] | Povrchové napětí γ [mN/m] |
| DV+MI | 5,5 | 28,32 | 33,82 |
| DV+EG | 9,34 | 23,45 | 32,79 |
| DV+EA | 43,4 | -2,23 | 41,17 |
| Aritmetický průměr | | | 35,93 |
| Směrodatná odchylka | | | 3,73 |
| Chyba měření | | | 1,22 |

7.3 Shrnutí výsledků měření

První metodou, metodou sedící kapky byly posuzovány polymerní materiály PE, PP, PS, PVC a jejich modifikace. Měření kontaktního úhlu smáčení bylo prováděno se čtyřmi smáčecími kapalinami, a to destilovaná voda (DV), diiodomethan (MI), etylenglykol (EG) a etylalkohol (EA). Měření pro každý materiál byl opakován minimálně 3 krát pro každou smáčecí kapalinu. Veškeré výsledky jsou uvedeny v příloze I a shrnuté hodnoty poté v tabulkách 6-9. Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší uhly smáčení byly naměřeny většinou u PE, naopak nejnižší u PVC. Pokud zohledníme povrchové modifikace, potom lze obecně říci, že se zvyšujícím se časem, po který byl daný polymer povrchově upravován, se hodnota kontaktního úhlu smáčení snižuje. Výjimka byla upozorována u PE smáčeného etylenglykolem, kdy PE plazmovaný 10min má nižší hodnotu kontaktního úhlu smáčení než PE plazmovaný 15min. Stejně tak i u kapaliny etylalkohol. Tato nesrovnalost mohla být způsobena jak chybou při měření tak i nečistotami na povrchu.

Druhou metodou, Washburnovou, byl posuzován polymerní materiály kaolin a jeho modifikace. Měření kontaktního úhlu smáčení bylo prováděno se třemi smáčecími kapalinami, a to destilovaná voda (DV), etylalkohol (EA) a dimethylsulfoxid (DS). Měření pro každý materiál byl opakován 3 krát pro každou smáčecí kapalinu. Veškeré výsledky jsou uvedeny v příloze II a shrnuté hodnoty poté v tabulce 10. Zde se potvrdilo, že nejvyšší kontaktní úhel smáčení se naměří u čisté látky, a povrchové modifikace této látky potom vykazují nižší úhel smáčení a to v závislosti na čase. Z této metody byly získány grafické závislosti síly na čase, z kterých byly získávány hodnoty kontaktních úhlů smáčení. Všechny grafické závislosti a jejich kombinace jsou uvedeny v příloze III-VI.

Z experimentálně získaných hodnot úhlů smáčení byly pomocí systému SECC1.1 vypočítány povrchové energie vzorků. Bylo použito numerických modelů Fowkes, van Oss a Wu.

Při použití metody Fowkes nebyly získány výsledky u polymerních materiálů u kombinace kapalin diiodomethan a etylalkohol, což svědčí o nevhodnosti kombinace těchto kapalin. U této metody byly také pozorovány velké rozptyly u jednotlivých dvojic smáčecích kapalin, což značně zkreslilo výsledky. Při výpočtu u materiálu kaolin byla nevhodná kombinace kapalin etylalkohol a dimethylsulfoxid. Rozptyly u tohoto materiálu nebyly tak znatelné.

Výsledky pomocí metody van Oss byly získány jen u některých materiálů. U polymerních vzorků byly kombinovány kapaliny destilovaná voda, diiodomethan a etylenglykol. U kaolínu potom destilovaná voda, etylalkohol a dimethylsulfoxid.

Metodou Wu byly u polymerních materiálů opět zaznamenány rozptyly při různých kombinacích smáčecích kapalin.

*Tabulka 51: Povrchové energie PE a jejich modifikací vy-
počítány různými numerickými modely*

| | FOWKES | OSS | WU |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | γ [mN/m] | γ [mN/m] | γ [mN/m] |
| PE | 29,94 | x | 31,62 |
| PE plazmovaný 5min | 40,12 | x | 43,38 |
| PE plazmovaný 10min | 46,34 | 38,11 | 45,15 |
| PE plazmovaný 15min | 49,27 | x | 49,13 |
| PE UV záření 1hod | 31,52 | x | 32,62 |

*Tabulka 52: Povrchové energie PP a jejich modifikací vy-
počítány různými numerickými modely*

| | FOWKES | OSS | WU |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | γ [mN/m] | γ [mN/m] | γ [mN/m] |
| PP | 30,39 | x | 33,00 |
| PP plazmovaný 5min | 42,02 | x | 45,19 |
| PP plazmovaný 10min | 52,22 | 41,21 | 45,36 |
| PP plazmovaný 15min | 53,97 | 37,45 | 49,22 |

*Tabulka 53: Povrchové energie PS a jejich modifikací vy-
počítány různými numerickými modely*

| | FOWKES | OSS | WU |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | γ [mN/m] | γ [mN/m] | γ [mN/m] |
| PS plazmovaný 5min | 38,45 | 35,61 | 38,79 |
| PS plazmovaný 15min | 54,03 | x | 54,58 |
| PS UV záření 2hod | 35,14 | 33,22 | 35,7 |

*Tabulka 54: Povrchové energie PVC vy-
počítány různými numerickými modely*

| | FOWKES | OSS | WU |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| | γ [mN/m] | γ [mN/m] | γ [mN/m] |
| PVC | 40,6 | x | 43,36 |

*Tabulka 55: Povrchové energie kaolinu a jejich modifikací
vypočítány různými numerickými modely*

| | FOWKES | OSS | WU |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | γ [mN/m] | γ [mN/m] | γ [mN/m] |
| Kaolin | 21,87 | 15,45 | 28,26 |
| Kaolin plazmovaný 8min | 28,70 | 16,24 | 33,94 |
| Kaolin plazmovaný 13min | 30,81 | 16,55 | 35,93 |

Ve výše uvedených tabulkách jsou přehledně shrnuty výsledky výpočtů povrchových napětí použitím různých numerických modelů.

Ačkoliv jsou hodnoty u metod Fowkes a Wu ovlivněny velkými rozptyly u jednotlivých kombinací kapalin, dávají tyto metody velmi podobné hodnoty. Naprosto nevyhovující se potom jeví numerická metoda van Oss, kdy výsledky získané touto metodou jsou velmi vzdálené i přibližným tabelizovaným hodnotám.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá studiem kontaktních úhlů smáčení a povrchové energie látek.

V teoretické části je zpracována problematika fáze a fázového rozhraní. Podrobněji jsou potom probrána fázová rozhraní z molekulového hlediska. S tím souvisí i pojem povrchové napětí a energie, a mezifázové napětí a energie. Protože praktická část diplomové práce byla věnována smáčení pevných povrchu, byla prostudována i povrchová energie z hlediska pevných látek a povrch pevných látek. Celá kapitola byla věnována rozhraním pevná fáze-kapalina-plyn, se zaměřením na kapku kapaliny na povrchu pevného povrchu a kapalinu v kapiláře. Za zmínku stojí také jednotlivé metody měření kontaktního úhlu smáčení a modifikace povrchu. Důležitou kapitolou teoretické části potom byly přístupy k výpočtu povrchové energie pro pevný povrch.

V praktické části byl v prvním kroku proměřen kontaktní úhel smáčení různých materiálů. Metodou sedící kapky to byl materiály PE, PP, PS, PVC a jejich modifikace, Washburnovou metodou potom materiál kaolin a jeho modifikace. Jako smáčecí kapaliny byly pro metodu sedící kapky použity destilovaná voda, diiodomethan, etylenglykol a etylalkohol, pro Washburnovu metodu destilovaná voda, etylalkohol a dimethylsulfoxid. Statická metoda sedící kapky byla měřena pomocí přístroje Surface Energy Evaluation System (See System), vybavený CCD kamerou. Washburnova metoda, kterou můžeme považovat za dynamickou, byla měřena na přístroji Tensiometr K12 se systémem LabDesk 2.0. Experimentálně získané hodnoty kontaktního úhlu smáčení poté byly použity k výpočtu povrchové energie pomocí výpočetního programu SECC 1.1. Z měření je zřejmé, že u modifikovaných látek se s časem modifikace, snižuje kontaktní úhel smáčení.

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*. Pff OU, Katedra fyziky.
[online]. [cit. 2012-1-25]. Dostupný z WWW:
http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf
- [3] ŠIMEK L., HRNČIŘÍK J.: *Fyzikální chemie I*. UTB Zlín 2005. ISBN 80-7318324-2.
- [4] Kmlinux: *Učební materiály – Smáčení*. FJFI ČVUT 2008,
[online]. [cit. 2012-2-25]. Dostupný z WWW:
<<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/09-Smaceni.pps>>
- [5] MALIJEVSKÝ A., NOVÁK J.P., LABÍK S., MALIJEVSKÁ I.: *Breviář z fyzikální chemie*. VŠCHT [online]. [cit. 2012-1-12]. Dostupný z WWW:
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [6] HIEMENZ P. C., RAJAGOPALAN R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. New York 1997. ISBN 0-8247-9397-8.
- [7] TOMKOVÁ E.: *Učební texty - Struktura povrchu*. Fyzika povrchů. Katedra elektroniky a vakuové fyziky. MFF UK Praha
[online]. [cit. 2011-10-9]. Dostupný z WWW:
http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf
- [8] PARFITT G.D.: *Dispersion of Powders in Liquids*. Applied Science Publishers. England 1973. ISBN 0-85334-533-3
- [9] GAJDOŠÍKOVÁ R., LAPČÍKOVÁ B., LAPČÍK L. jr.: *Surface phenomena and wetting of porous solids*. Physical Chemistr. AnIndianJournal 6(3) pp 146-162
- [10] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. VŠCHT Praha [online]. [cit. 2012-4-12]. Dostupný z WWW:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/hystereze_uhlu_smaceni.html
- [11] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. VŠCHT Praha [online]. [cit. 2012-2-17]. Dostupný z WWW:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.kapilarni_elevace.html

- [12] VAN OS M. T.: *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands 2000. ISBN 90-3651-513-0.
[online]. [cit. 2012-2-17]. Dostupný z WWW:
<http://doc.utwente.nl/9575/1/t0000021.pdf>
- [13] *Wikipedia: internetová encyklopedie* .
[online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://wmda.mobi/cs/Plazma>
- [14] *Wikipedia: internetová encyklopedie* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
http://www.wikiskripta.eu/index.php/%C3%9A%C4%8Dinky_ultrafialov%C3%A9ho_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD
- [15] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/fowkes.html>
- [16] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/owrk.html>
- [17] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/wu.html>
- [18] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/equation-of-state.html>
- [19] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/oss-good.html>
- [20] *Krüss: www stránky firmy* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/zisman.html>
- [21] Artemis: *Učební texty* .. Přf OU, Katedra fyzikální chemie .
[online]. [cit. 2011-12-18]. Dostupný z WWW:
<http://chemie.upol.cz/data/prace/prace437.pdf>
- [22] ERBIL H. Y.: *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3.

- [online]. [cit. 2012-3-6]. Dostupný z WWW:
<http://web.nb-xy.com/asp/zhangminghao/Books/5.pdf>
- [23] MLEZIVA J.: *Polymery – struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, Praha 1993. ISBN: 80-901570-4-1.
- [24] LAPČÍK L., RAAB M.: *Nauka o materiálech II*. UTB – Academia centrum, Zlín 2004. ISBN: 80-7318-229-7.
- [25] *Polymer science learning centrer* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://pslc.ws/macrog/pe.htm>
- [26] *Polymer science learning centrer* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://pslc.ws/macrog/pp.htm>
- [27] *Časopis about.com*. [online]. [cit. 2012-3-12]. Dostupný z WWW:
<http://inventors.about.com/od/pstartinventions/a/styrofoam.htm>
- [28] *Wikipedia: internetová encyklopedie* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene>
- [29] *Polymer science learning centrer* . [online]. [cit. 2012-3-12]. Dostupný z WWW:
<http://pslc.ws/macrog/styrene.htm>
- [30] *Wikipedia: internetová encyklopedie* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polystyren>
- [31] *Polymer science learning centrer* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
<http://pslc.ws/macrog/pvc.htm>
- [32] *Wikipedia: internetová encyklopedie* . [online]. [cit. 2012-3-5]. Dostupný z WWW:
http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid#cite_note-0
- [33] Učební texty VSCHT Praha. Ústav skla a keramiky: *Ceramic technology*:
[online]. [cit. 2012-1-13]. Dostupný z WWW:
http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-C.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|----------------------|---|
| A | Plocha fázového rozhraní [m^2] |
| α | Polarizace molekul |
| β | Univerzální konstanta ($\beta=0,0001247 [\text{m}^2\text{mJ}^{-1}]^2$) |
| c | Koncentrace rozpuštěné látky [mol.kg^{-1}] |
| C | Londonova konstanta |
| D | Šířka destičky [m] |
| ε | Pórovitost |
| ε_0 | Dielektrická permitivita |
| F | Síla [N] |
| G | Gibbsova energie [J] |
| g | Tíhové zrychlení [m.s^{-2}] |
| γ | Povrchová energie, napětí [mN.m^{-1}] |
| γ^+ | Lewisova zásada [mN.m^{-1}] |
| γ^- | Lewisova kyselina [mN.m^{-1}] |
| γ^D | Disperzní složka povrchového napětí [mN.m^{-1}] |
| γ^N | Nedisperzní složka povrchového napětí [mN.m^{-1}] |
| γ^{LW} | Lifshitz-van der Waalsova komponenta povrchové energie [mN.m^{-1}] |
| γ_{sg} | Povrchové napětí na rozhraní pevné a plynné fáze [mN.m^{-1}] |
| γ_{sl} | Povrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze [mN.m^{-1}] |
| γ_{gl} | Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze [mN.m^{-1}] |
| HDPE | Vysokohustotní polyetylen |
| H | Planckova konstanta |
| h | Výška sloupce kapaliny [m] |
| I | Ionizační energie [J] |

| | |
|--------------|---|
| k_B | Bolzmannova konstanta |
| LDPE | Nízkohustotní polyetylen |
| LLDPE | Lineární nízkohustotní polyetylen |
| M | Molární hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$] |
| m | Hmotnost [kg] |
| η | Viskozita [Nsm^{-2}] |
| μ | Dipólový moment |
| P | Parachor |
| p | Tlak [Pa] |
| PE | Polyetylen |
| PP | Polypropylen |
| PS | Polystyren |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| ρ | Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] |
| $\rho^{(g)}$ | Hustota nasycené páry [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] |
| $\rho^{(l)}$ | Hustota nasycené kapaliny [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] |
| π_e | Rovnováha tlaku filmu [Pa] |
| r | Poloměr [m] |
| R | Vzdálenost interakcí mezi molekulami [m] |
| S | Entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$] |
| $S_{B/A}$ | Rozestírací koeficient |
| SECC | Surface Energy Evaluation System |
| θ | Kontaktní úhel smáčení [$^\circ$] |
| T | Teplota [$^\circ\text{C}$] |
| T_C | Kritická teplota látky [$^\circ\text{C}$] |

| | |
|-------|--|
| t | Tloušťka destičky [m] |
| V | Potenciální energie [J] |
| V_m | Molární objem [$m^3 \cdot mol^{-1}$] |
| v | Měrný objem [$m^3 \cdot kg^{-1}$] |
| W_A | Adhezní práce [kJ] |
| W_K | Kohezní práce [kJ] |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| <i>Obrázek 1: Energie interakce dvou molekul[1].....</i> | 18 |
| <i>Obrázek 2: Molekula na povrchu a v objemové fázi[1].....</i> | 19 |
| <i>Obrázek 3: Kapka kapaliny na povrchu pevné látky[1].....</i> | 24 |
| <i>Obrázek 4: Kapalina v kapiláře, (a) (b) kapilární elevace, (c) (d) kapilární deprese[1].....</i> | 25 |
| <i>Obrázek 5: Hystereze úhlu smáčení [5]</i> | 27 |
| <i>Obrázek 6: Hystereze kontaktního úhlu [8].....</i> | 27 |
| <i>Obrázek 7: Kohezní práce, adhezní práce, rozestírání [6]</i> | 28 |
| <i>Obrázek 8: Kapilární elevace[11]</i> | 31 |
| <i>Obrázek 9: Přístroj se dvěma kapilárami[11]</i> | 32 |
| <i>Obrázek 10: Kapilární metoda pro měření mezifázového napětí[11]</i> | 32 |
| <i>Obrázek 11: Washburnova metoda[9]</i> | 34 |
| <i>Obrázek 12: Wilhelmova metoda [1]</i> | 35 |
| <i>Obrázek 13: Přisedlá a visící kapka[1].....</i> | 35 |
| <i>Obrázek 14: Metoda maximálního přetlaku v bublině[1].....</i> | 36 |
| <i>Obrázek 15: Odtrhávací metoda[1]</i> | 37 |
| <i>Obrázek 16: Plazmový reaktor.....</i> | 39 |
| <i>Obrázek 17: Stanovení povrchové energie dle Fowkese (1) [15].....</i> | 43 |
| <i>Obrázek 18: Stanovení povrchové energie dle Fowkese (2) [15].....</i> | 44 |
| <i>Obrázek 19: Stanovení povrchové energie OWRK metodou [16]</i> | 46 |
| <i>Obrázek 20: Stanovení kritického povrchového napětí dle Zismanova [20]</i> | 50 |
| <i>Obrázek 21: Polymerace PE [25].....</i> | 55 |
| <i>Obrázek 22: Polymerace PP [26].....</i> | 56 |
| <i>Obrázek 23: Polymerace PS [29]</i> | 58 |
| <i>Obrázek 24: Polymerace vinylchloridu [31]</i> | 59 |
| <i>Obrázek 25: Keramický prášek[33]</i> | 60 |
| <i>Obrázek 26: Surface Energy Evaluation Systém</i> | 62 |
| <i>Obrázek 27: Vyhodnocení tvaru kapky pomocí SEE systému.....</i> | 63 |
| <i>Obrázek 28: Tenziometr Krüss K12 a příslušenství.....</i> | 63 |
| <i>Obrázek 29: Grafická závislost síly na čase u kaolinu plazmovaného 8min, smáčecí kapalina voda.....</i> | 64 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabulka 1: Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [24]</i> | <i>57</i> |
| <i>Tabulka 2: Modifikace Al₂O₃.....</i> | <i>61</i> |
| <i>Tabulka 3: Technická specifikace Tensiometru K12 Krüss.....</i> | <i>64</i> |
| <i>Tabulka 4: Technická specifikace SECC 1.1</i> | <i>65</i> |
| <i>Tabulka 5: Charakteristika použitých kapalin.....</i> | <i>65</i> |
| <i>Tabulka 6: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PE a jeho modifikace</i> | <i>66</i> |
| <i>Tabulka 7: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PP a jeho modifikace</i> | <i>67</i> |
| <i>Tabulka 8: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PS a jeho modifikace</i> | <i>67</i> |
| <i>Tabulka 9: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro PVC.....</i> | <i>68</i> |
| <i>Tabulka 10: Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení pro kaolin a jeho modifikace.....</i> | <i>68</i> |
| <i>Tabulka 11: Povrchová energie u PE</i> | <i>69</i> |
| <i>Tabulka 12: Povrchová energie u PE plazmovaného 5min</i> | <i>70</i> |
| <i>Tabulka 13: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min.....</i> | <i>70</i> |
| <i>Tabulka 14: Povrchová energie u PE plazmovaného 15min.....</i> | <i>71</i> |
| <i>Tabulka 15: Povrchová energie u PE UV záření 1hod</i> | <i>71</i> |
| <i>Tabulka 16: Povrchová energie u PP</i> | <i>72</i> |
| <i>Tabulka 17: Povrchová energie u PP plazmovaného 5min.....</i> | <i>72</i> |
| <i>Tabulka 18: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min.....</i> | <i>73</i> |
| <i>Tabulka 19: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min.....</i> | <i>73</i> |
| <i>Tabulka 20: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min</i> | <i>74</i> |
| <i>Tabulka 21: Povrchová energie u PS plazmovaného 15min</i> | <i>74</i> |
| <i>Tabulka 22: Povrchová energie u PS UV záření 2hod</i> | <i>75</i> |
| <i>Tabulka 23: Povrchová energie u PVC.....</i> | <i>75</i> |
| <i>Tabulka 24: Povrchová energie u kaolinu</i> | <i>76</i> |
| <i>Tabulka 25: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min.....</i> | <i>76</i> |
| <i>Tabulka 26: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min.....</i> | <i>76</i> |
| <i>Tabulka 27: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min.....</i> | <i>77</i> |
| <i>Tabulka 28: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min.....</i> | <i>77</i> |
| <i>Tabulka 29: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min.....</i> | <i>77</i> |
| <i>Tabulka 30: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min</i> | <i>77</i> |

| | |
|---|-----------|
| <i>Tabulka 31: Povrchová energie u PS UV záření 2hod</i> | <i>77</i> |
| <i>Tabulka 32: Povrchová energie u kaolinu</i> | <i>78</i> |
| <i>Tabulka 33: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min.....</i> | <i>78</i> |
| <i>Tabulka 34: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min.....</i> | <i>78</i> |
| <i>Tabulka 35: Povrchová energie u PE</i> | <i>78</i> |
| <i>Tabulka 36: Povrchová energie u PE plazmovaného 5min</i> | <i>79</i> |
| <i>Tabulka 37: Povrchová energie u PE plazmovaného 10min.....</i> | <i>79</i> |
| <i>Tabulka 38: Povrchová energie u PE plazmovaného 15min.....</i> | <i>79</i> |
| <i>Tabulka 39: Povrchová energie u PE UV záření 1hod</i> | <i>80</i> |
| <i>Tabulka 40: Povrchová energie u PP</i> | <i>80</i> |
| <i>Tabulka 41: Povrchová energie u PP plazmovaného 5min.....</i> | <i>80</i> |
| <i>Tabulka 42: Povrchová energie u PP plazmovaného 10min.....</i> | <i>81</i> |
| <i>Tabulka 43: Povrchová energie u PP plazmovaného 15min.....</i> | <i>81</i> |
| <i>Tabulka 44: Povrchová energie u PS plazmovaného 5min</i> | <i>81</i> |
| <i>Tabulka 45: Povrchová energie u PS plazmovaného 15min</i> | <i>82</i> |
| <i>Tabulka 46: Povrchová energie u PS UV záření 2hod</i> | <i>82</i> |
| <i>Tabulka 47: Povrchová energie u PVC.....</i> | <i>82</i> |
| <i>Tabulka 48: Povrchová energie u kaolinu</i> | <i>83</i> |
| <i>Tabulka 49: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 8min.....</i> | <i>83</i> |
| <i>Tabulka 50: Povrchová energie u kaolinu plazmovaného 13min.....</i> | <i>83</i> |
| <i>Tabulka 51: Povrchové energie PE a jejich modifikací vypočítány různými numerickými modely.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Tabulka 52: Povrchové energie PP a jejich modifikací vypočítány různými numerickými modely.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Tabulka 53: Povrchové energie PS a jejich modifikací vypočítány různými numerickými modely.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Tabulka 54: Povrchové energie PVC vypočítány různými numerickými modely</i> | <i>86</i> |
| <i>Tabulka 55: Povrchové energie kaolinu a jejich modifikací vypočítány různými numerickými modely.....</i> | <i>86</i> |

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Kontaktní úhly smáčení – metoda sedící kapky

Příloha P II: Kontaktní úhly smáčení – Washburnova metoda

Příloha P III: Grafické závislosti kaolinu a jejich modifikací, smáčecí kapalina destilovaná voda

Příloha P IV: Grafické závislosti kaolinu a jejich modifikací, smáčecí kapalina etylalkohol

Příloha P V: Grafické závislosti kaolinu a jejich modifikací, smáčecí kapalina dimethylsulfoxid

Příloha P VI: Grafické závislosti kaolinu a jejich modifikací, všechny smáčecí kapaliny

PŘÍLOHA P I: KONTAKTNÍ ÚHLY SMÁČENÍ – METODA SEDÍCÍ KAPKY

| PE | | | | |
|----------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 85,3 | 47,9 | 65,9 | 19,7 |
| 2 | 88,4 | 44,4 | 63,7 | 20,4 |
| 3 | 94,6 | 46,2 | 65,2 | 19,3 |
| 4 | 93,9 | 45,5 | 63,4 | |
| 5 | 85,4 | | | |
| arit.pr | 89,5 | 46,0 | 64,6 | 19,8 |
| sm.odch. | 4,0 | 1,3 | 1,0 | 0,5 |
| chyb.měř | 1,3 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| PE plazmovaný 5min | | | | |
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 67,9 | 44,9 | 55,7 | 13,5 |
| 2 | 69,7 | 45,7 | 58,6 | 15,6 |
| 3 | 63 | 45,5 | 60,2 | 14,2 |
| 4 | | 47,4 | 55,3 | 12,3 |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 66,9 | 45,9 | 57,5 | 13,9 |
| sm.odch. | 2,8 | 0,9 | 2,0 | 1,2 |
| chyb.měř | 0,9 | 0,3 | 0,7 | 0,4 |
| PE plazmovaný 10min | | | | |
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 65,3 | 45,2 | 50,1 | 13,5 |
| 2 | 65,8 | 44,7 | 51,2 | 13,5 |
| 3 | 62,3 | 44,2 | 52,4 | 13,5 |
| 4 | 63,6 | | 51,4 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 64,3 | 44,7 | 51,3 | 13,5 |
| sm.odch. | 1,4 | 0,4 | 0,8 | 0,0 |
| chyb.měř | 0,5 | 0,1 | 0,3 | 0,0 |
| PE plazmovaný 15min | | | | |
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 60,7 | 27,3 | 51,2 | 13,7 |
| 2 | 61,2 | 27,5 | 52,7 | 13,8 |
| 3 | 61,6 | 27,1 | 54,3 | 13,8 |
| 4 | | | 53,5 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 61,2 | 27,3 | 52,9 | 13,8 |
| sm.odch. | 0,4 | 0,2 | 1,1 | 0,0 |
| chyb.měř | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,0 |

PE UV záření 1hod

| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
|----------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| 1 | 88,9 | 41,2 | 60,1 | 19,4 |
| 2 | 91,9 | 42,1 | 62,6 | 22,8 |
| 3 | 89,1 | 40,4 | 60,4 | 19,2 |
| 4 | 89,5 | 40,6 | 60,3 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 89,9 | 41,1 | 60,9 | 20,5 |
| sm.odch. | 1,2 | 0,7 | 1,0 | 1,7 |
| chyb.měř | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,6 |

| PP | | | | |
|----------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 86,2 | 47,8 | 62,9 | 16,6 |
| 2 | 85,5 | 47,1 | 62,4 | 17,4 |
| 3 | 85,1 | 46,8 | 65 | 17 |
| 4 | 86,2 | 46,8 | | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 85,8 | 47,1 | 63,4 | 17,0 |
| sm.odch. | 0,5 | 0,4 | 1,1 | 0,3 |
| chyb.měř | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,1 |
| PP plazmovaný 5min | | | | |
| n | destilovaná voda | Methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 63,5 | 38,3 | 58,2 | 14,8 |
| 2 | 66,9 | 36,9 | 57,4 | 14,5 |
| 3 | 65,9 | 41,8 | 57,6 | 14,7 |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 65,4 | 39,0 | 57,7 | 14,7 |
| sm.odch. | 1,4 | 2,1 | 0,3 | 0,1 |
| chyb.měř | 0,5 | 0,7 | 0,1 | 0,0 |
| PP plazmovaný 10min | | | | |
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 64,4 | 38,3 | 48,7 | 15,6 |
| 2 | 66,9 | 36,9 | 48,4 | 13,9 |
| 3 | 64,5 | 41,8 | 46 | 14,2 |
| 4 | | 36,8 | | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 65,3 | 38,5 | 47,7 | 14,6 |
| sm.odch. | 1,2 | 2,0 | 1,2 | 0,7 |
| chyb.měř | 0,4 | 0,7 | 0,4 | 0,2 |
| PP plazmovaný 15min | | | | |
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 85,3 | 47,9 | 65,9 | 13,5 |
| 2 | 88,4 | 44,4 | 63,7 | 15,1 |
| 3 | 94,6 | 46,2 | 65,2 | 15,3 |
| 4 | 93,9 | 45,5 | 63,4 | |
| 5 | 85,4 | | | |
| arit.pr | 89,5 | 46,0 | 64,6 | 14,6 |
| sm.odch. | 4,0 | 1,3 | 1,0 | 0,8 |
| chyb.měř | 1,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |

| PS plazmovaný 5min | | | | |
|---------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 73,7 | 50,5 | 53,8 | 13,7 |
| 2 | 75,9 | 52,2 | 56,5 | 15,3 |
| 3 | 72 | 49,8 | 55,5 | 12,2 |
| 4 | | 48,3 | 53,1 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 73,9 | 50,2 | 54,7 | 13,7 |
| sm.odch. | 1,6 | 1,4 | 1,3 | 1,3 |
| chyb.měř | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |

| PS plazma 15min | | | | |
|------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 51,8 | 43,8 | 54,7 | 10 |
| 2 | 45 | 44 | 53,9 | 12,3 |
| 3 | 54,5 | 43,9 | 48,7 | 10,1 |
| 4 | 51,4 | | 50,5 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 50,7 | 43,9 | 52,0 | 10,8 |
| sm.odch. | 3,5 | 0,1 | 2,5 | 1,1 |
| chyb.měř | 1,2 | 0,0 | 0,8 | 0,4 |

| PS UV 2hod | | | | |
|-------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 78,1 | 57,5 | 56,3 | 15,9 |
| 2 | 80,1 | 57,6 | 56,9 | 13,1 |
| 3 | 77,2 | 53,6 | 56,4 | 12,9 |
| 4 | | 53,5 | 55,3 | 13,9 |
| 5 | | | 55,8 | |
| arit.pr | 78,5 | 55,6 | 56,1 | 14,0 |
| sm.odch. | 1,2 | 2,0 | 0,5 | 1,2 |
| chyb.měř | 0,4 | 0,7 | 0,2 | 0,4 |

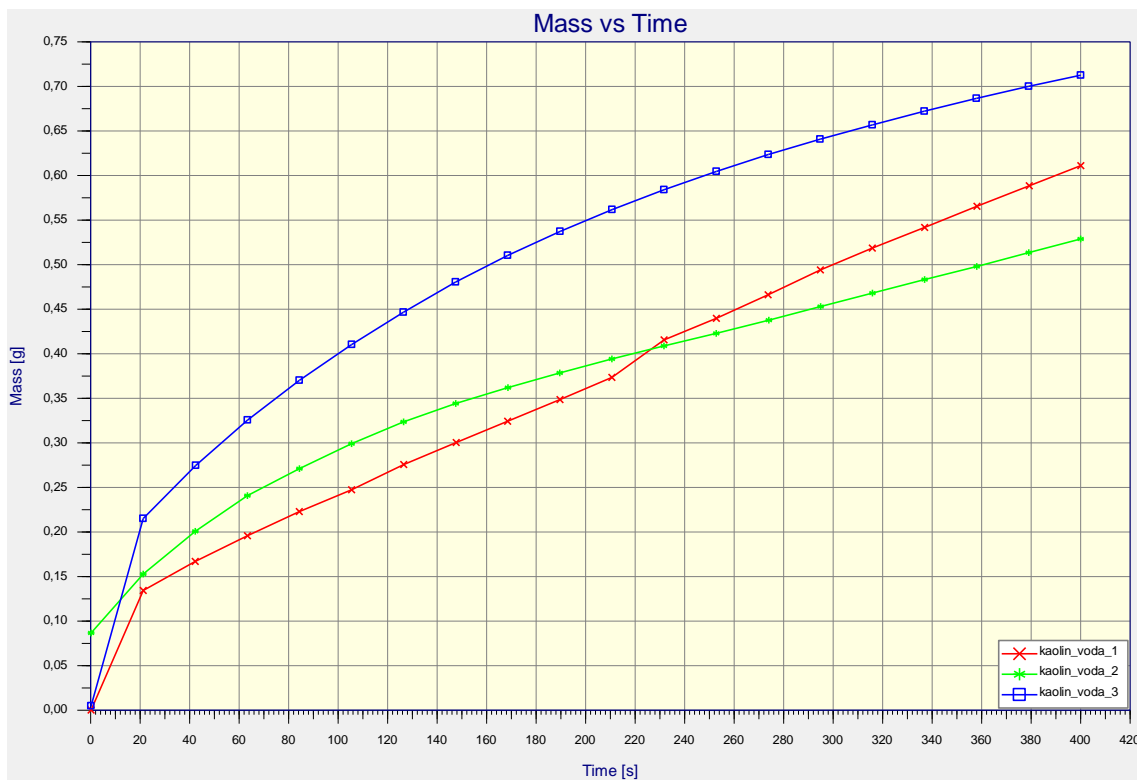
| PVC | | | | |
|----------------|------------------|-------------|---------------|----------------|
| n | destilovaná voda | methyliodit | ethylenglykol | ethylenalkohol |
| 1 | 72,7 | 23 | 55,6 | 13 |
| 2 | 70,4 | 25,7 | 57,1 | 13,1 |
| 3 | 70,4 | 21 | 55,6 | 10,9 |
| 4 | | | 59 | |
| 5 | | | | |
| arit.pr | 71,2 | 23,2 | 56,8 | 12,3 |
| sm.odch. | 1,1 | 1,9 | 1,4 | 1,0 |
| chyb.měř | 0,4 | 0,6 | 0,5 | 0,3 |

**PŘÍLOHA P II: KONTAKTNÍ ÚHLY SMÁČENÍ – WASHBURNOVA
METODA**

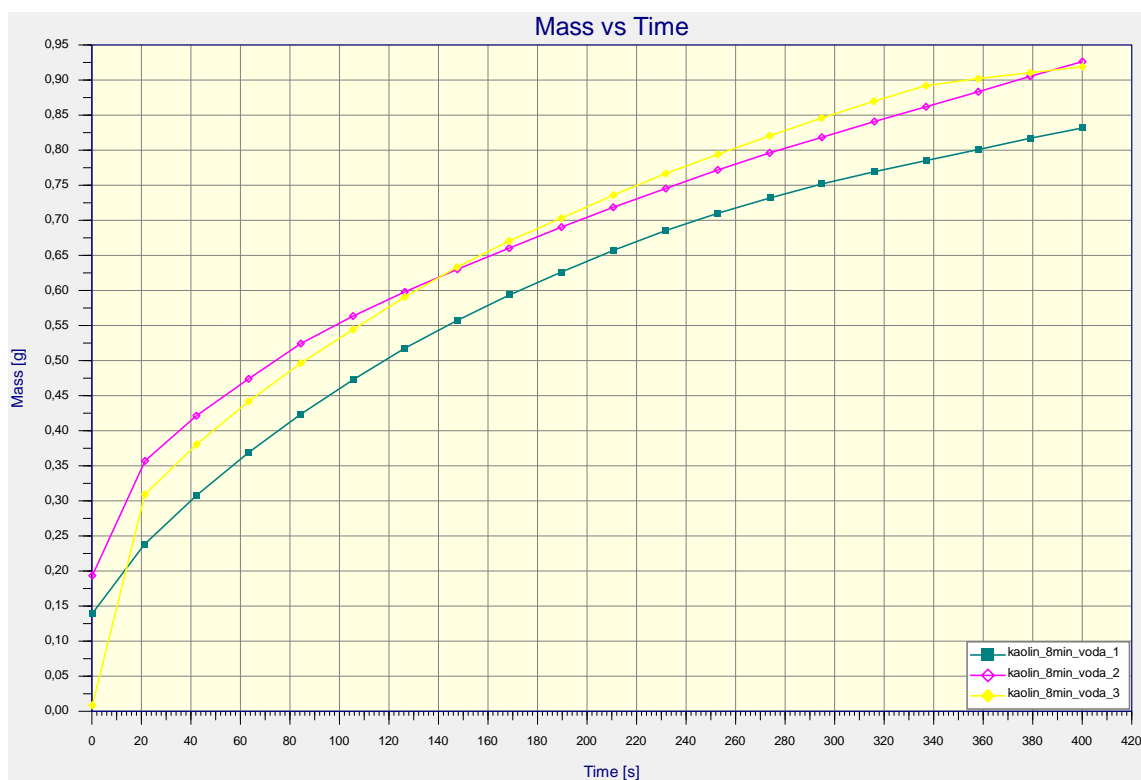
| Kaolin | | | |
|--------------------------------|------------------|-------------|------------------|
| n | destilovana voda | ethanol | dimethylsulfoxid |
| 1 | 86,2 | 63,8 | 74,8 |
| 2 | 85,4 | 56,1 | 75,4 |
| 3 | 84,9 | 69 | 75,2 |
| arit.prům | 85,5 | 63,0 | 75,1 |
| směr.od. | 0,5 | 5,3 | 0,2 |
| chyb.mer | 0,2 | 1,8 | 0,1 |
| Kaolin plazmovaný 8min | | | |
| n | destilovana voda | ethanol | dimethylsulfoxid |
| 1 | 78,1 | 65,1 | 71,3 |
| 2 | 78,5 | 58,2 | 61,1 |
| 3 | 77,6 | 63,1 | 71,3 |
| arit.prům | 78,1 | 62,1 | 67,9 |
| směr.od. | 0,4 | 2,9 | 4,8 |
| chyb.mer | 0,1 | 1,0 | 1,6 |
| Kaolin plazmovaný 13min | | | |
| n | destilovana voda | ethanol | dimethylsulfoxid |
| 1 | 76,5 | 62 | 64,7 |
| 2 | 75,9 | 61,8 | 65,3 |
| 3 | 75,6 | 61,4 | 65,6 |
| arit.prům | 76,0 | 61,7 | 65,2 |
| směr.od. | 0,4 | 0,2 | 0,4 |
| chyb.mer | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

PŘÍLOHA P III: GRAFICKÉ ZÁVISLOSTI KAOLINU A JEJICH MODIFIKACÍ, SMÁČECÍ KAPALINA DESTILOVANÁ VODA

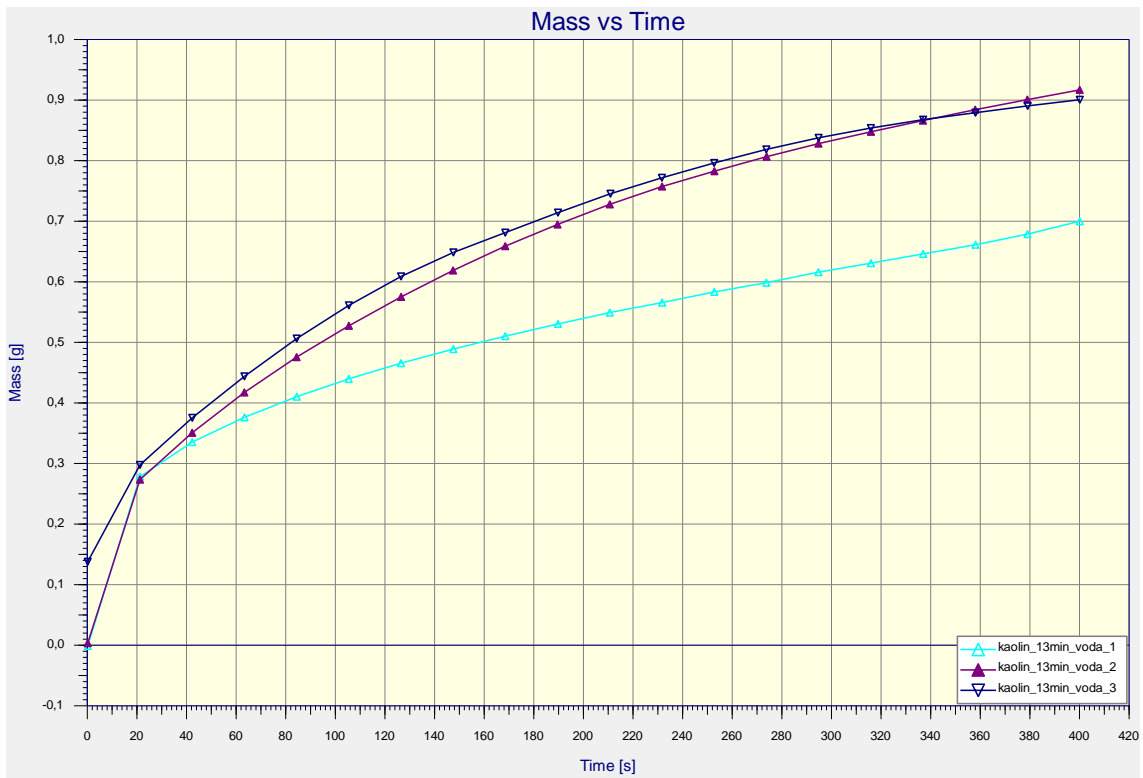
Kaolin, smáčecí kapalina destilovaná voda



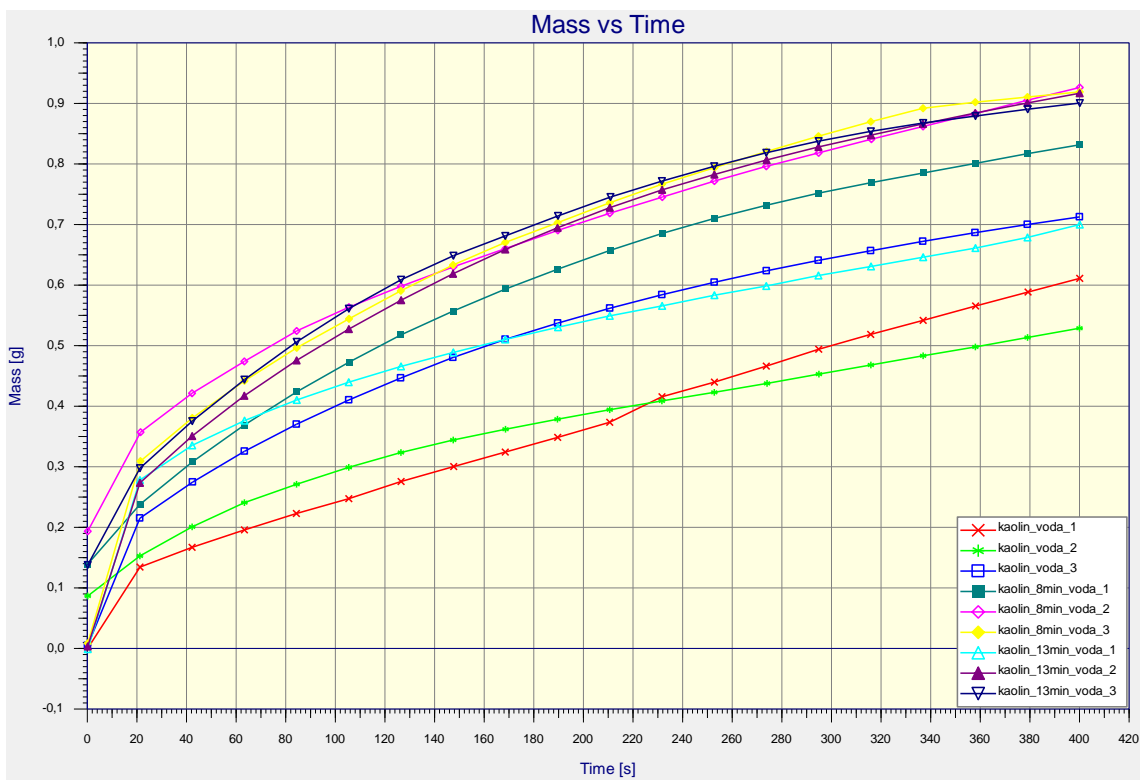
Kaolin plazmovaný 8min, smáčecí kapalina destilovaná voda



Kaolin plazmovaný 13min, smáčecí kapalina destilovaná voda

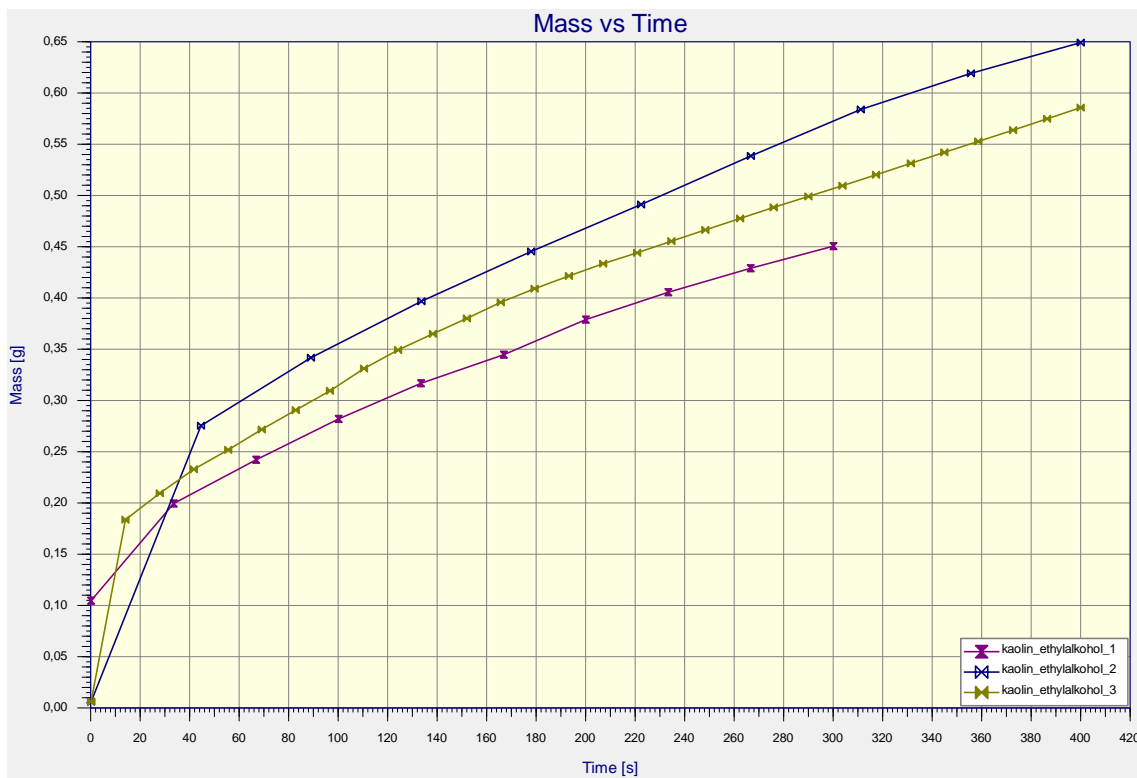


Kaolin a jeho modifikace, smáčecí kapalina destilovaná voda

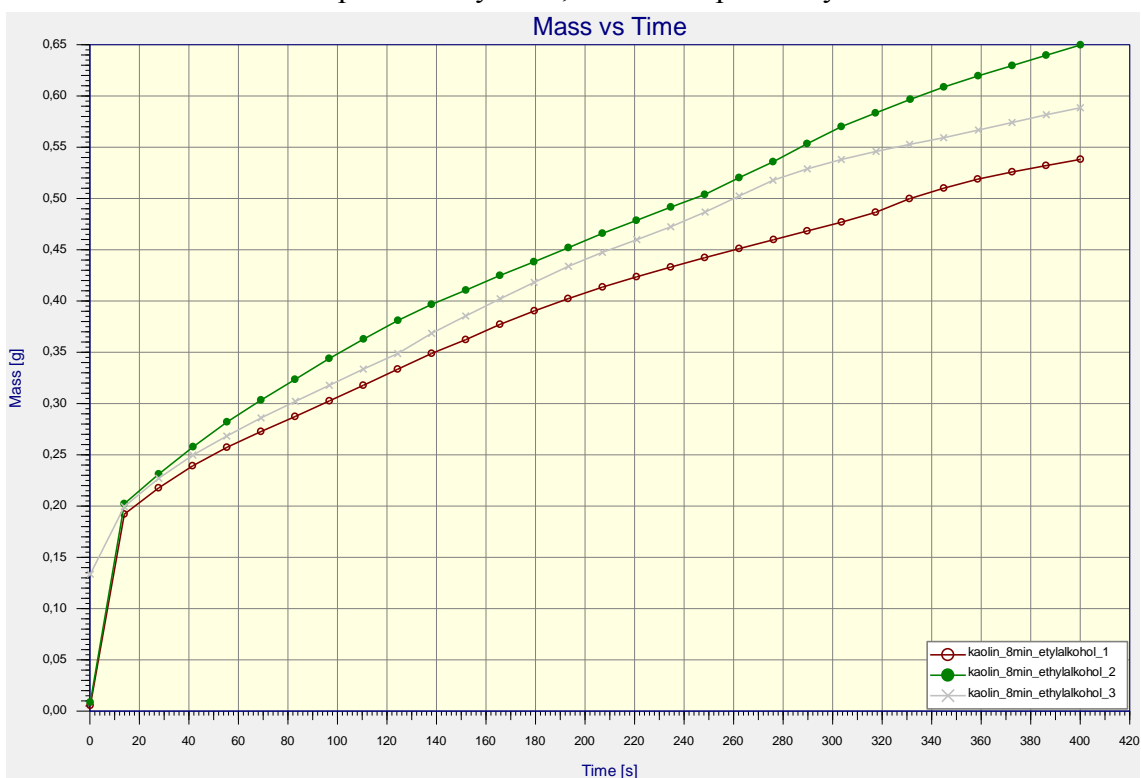


PŘÍLOHA P IV: GRAFICKÉ ZÁVISLOSTI KAOLINU A JEJICH MODIFIKACÍ, SMÁČECÍ KAPALINA ETHYLALKOHOL

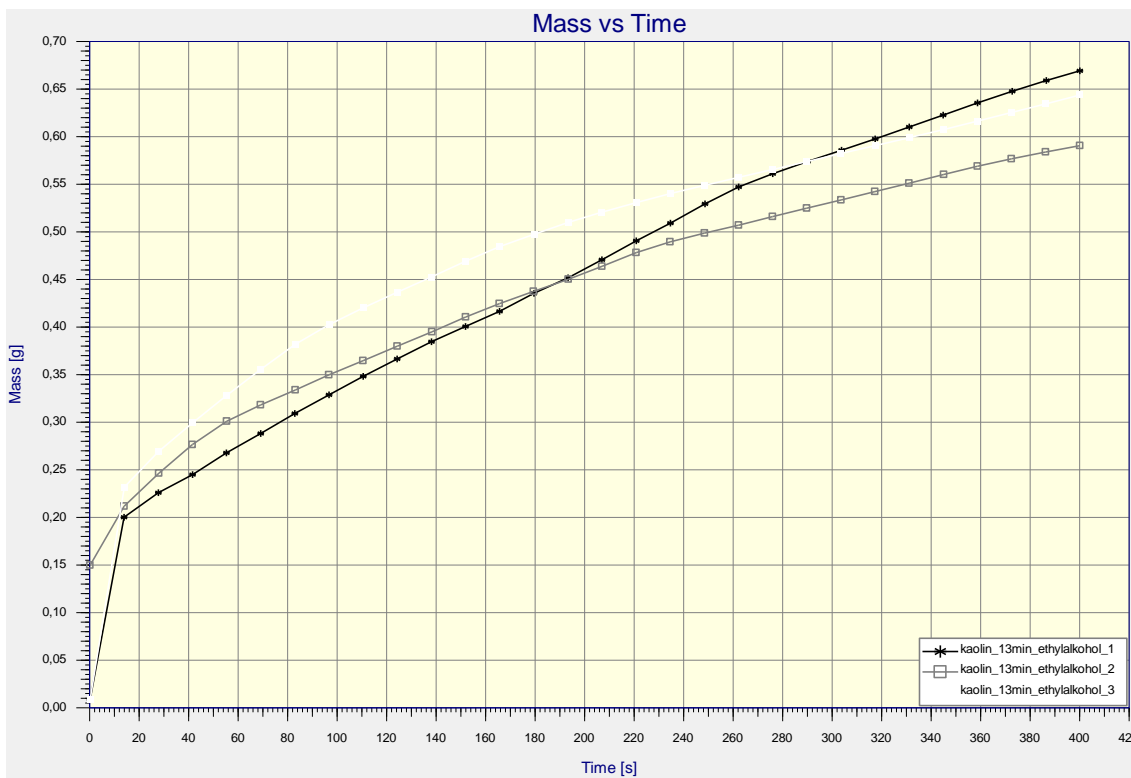
Kaolin, smáčecí kapalina etylalkohol



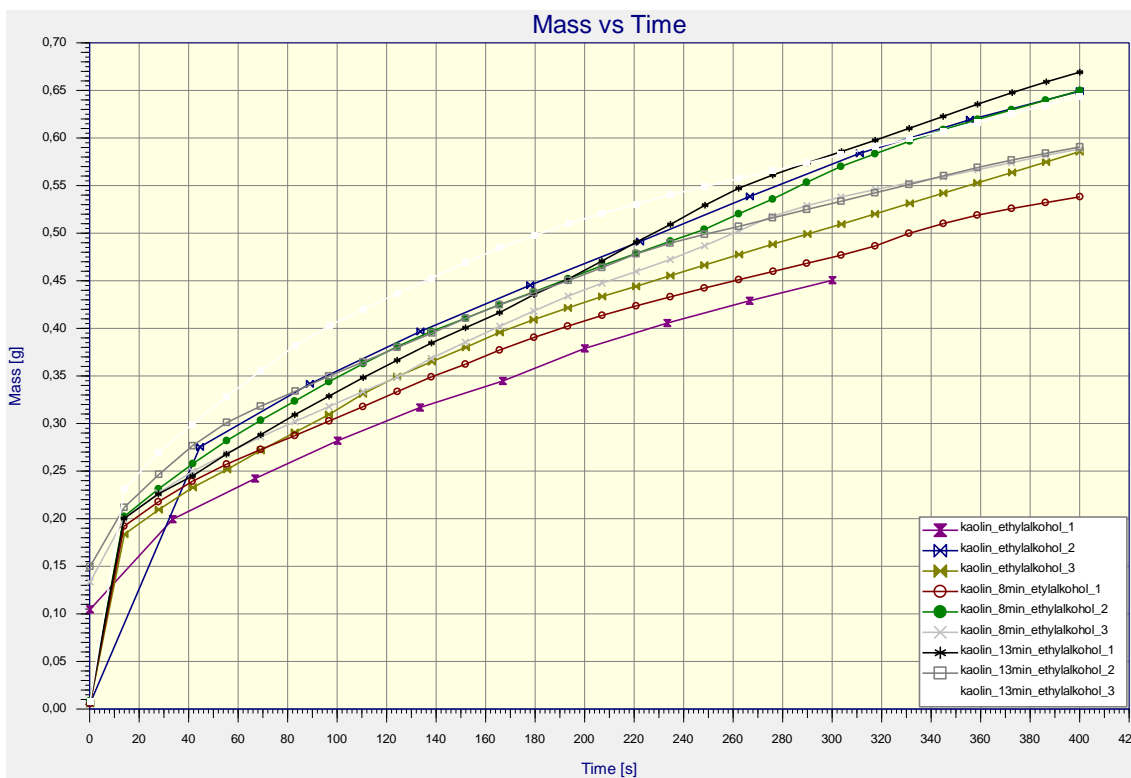
Kaolin plazmovaný 8min, smáčecí kapalina etylalkohol



Kaolin plazmovaný 13min, smáčecí kapalina etylalkohol

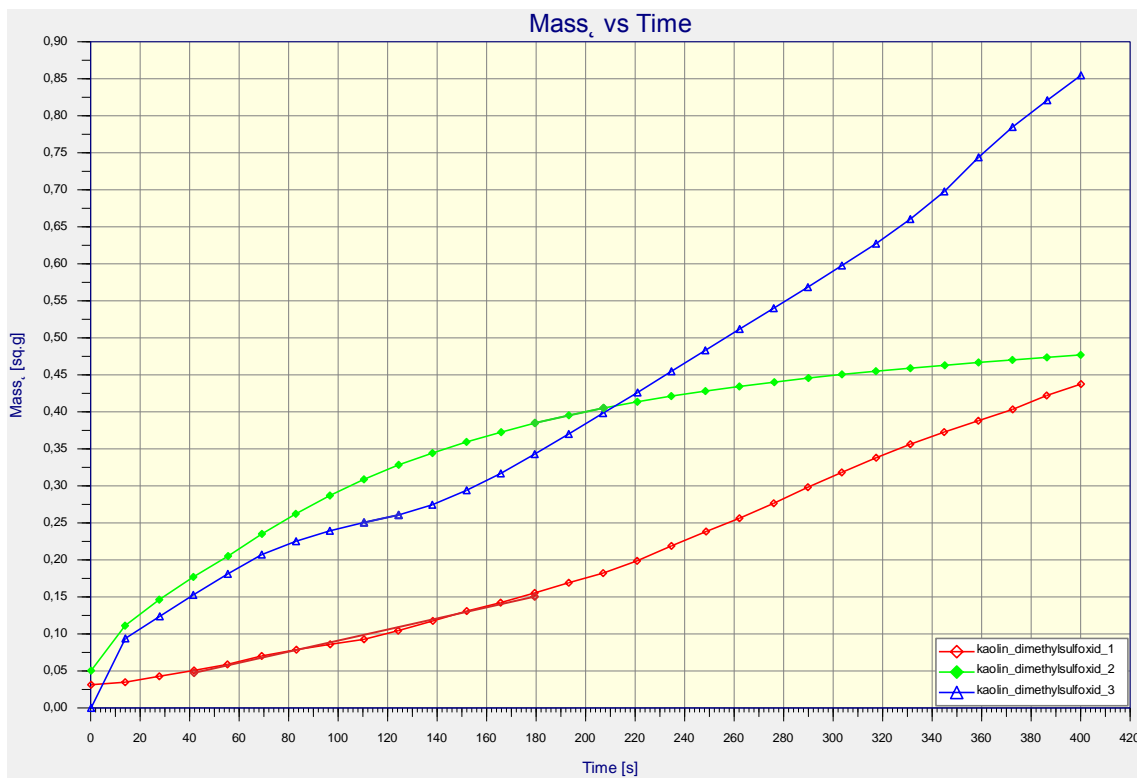


Kaolin a jeho modifikace, smáčecí kapalina etylalkohol

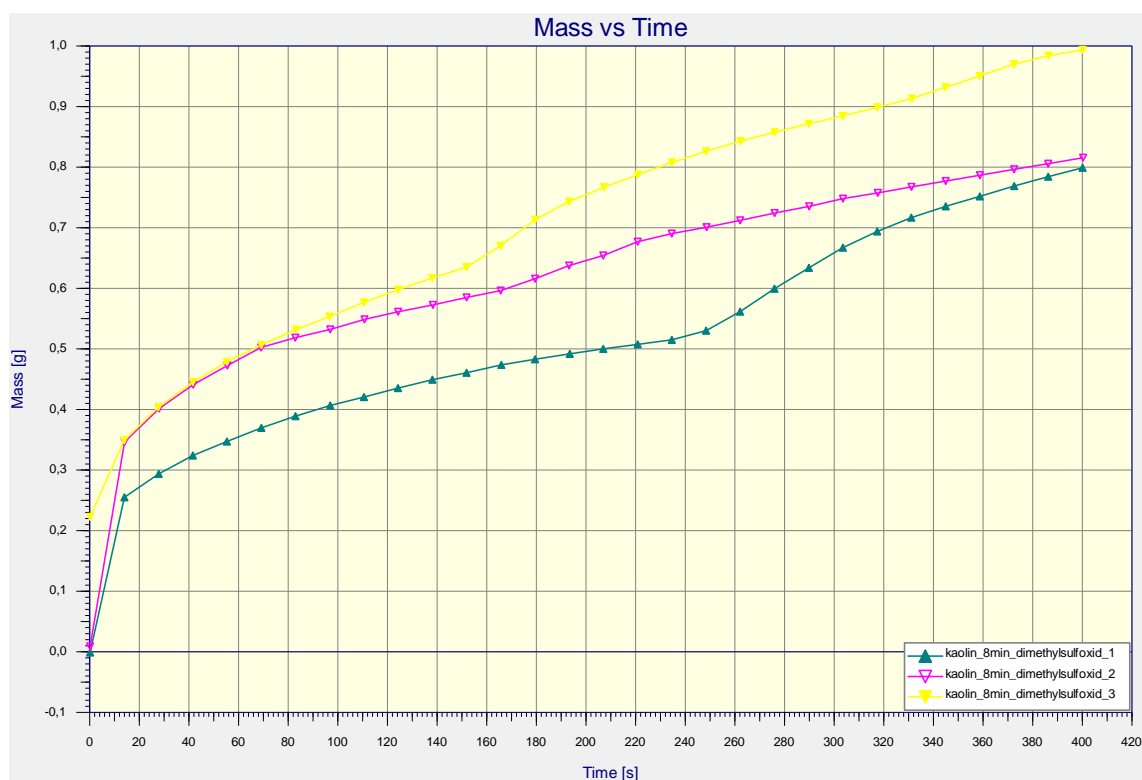


PŘÍLOHA P V: GRAFICKÉ ZÁVISLOSTI KAOLINU A JEJICH MODIFIKACÍ, SMÁČECÍ KAPALINA DIMETHYLSULFOXID

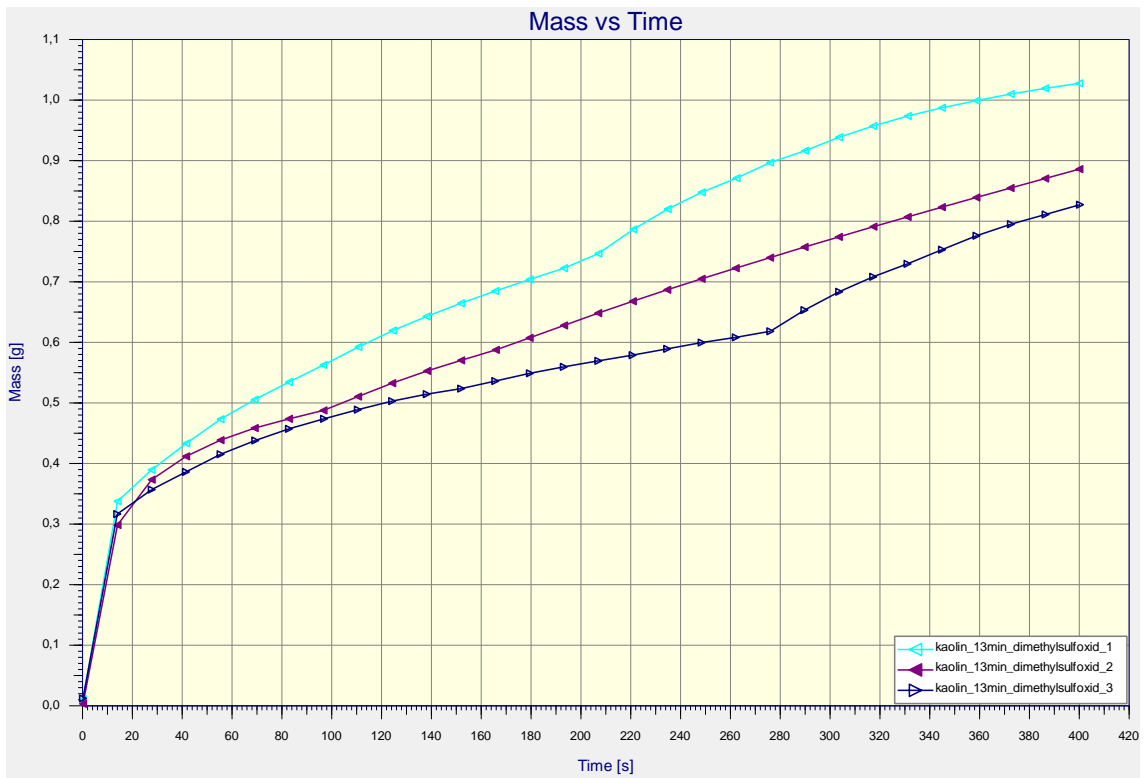
Kaolin, smáčecí kapalina dimethylsulfoxid



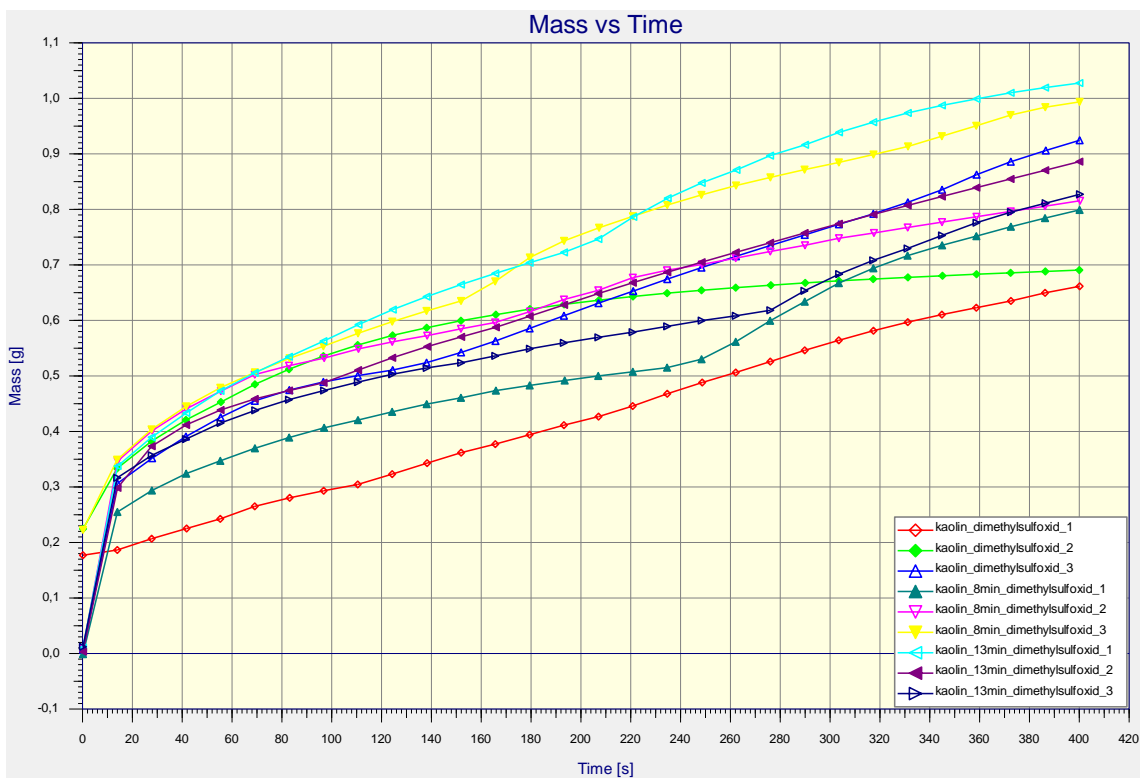
Kaolin plazmovaný 8min, smáčecí kapalina dimethylsulfoxid



Kaolin plazmovaný 13min, smáčecí kapalina dimethylsulfoxid

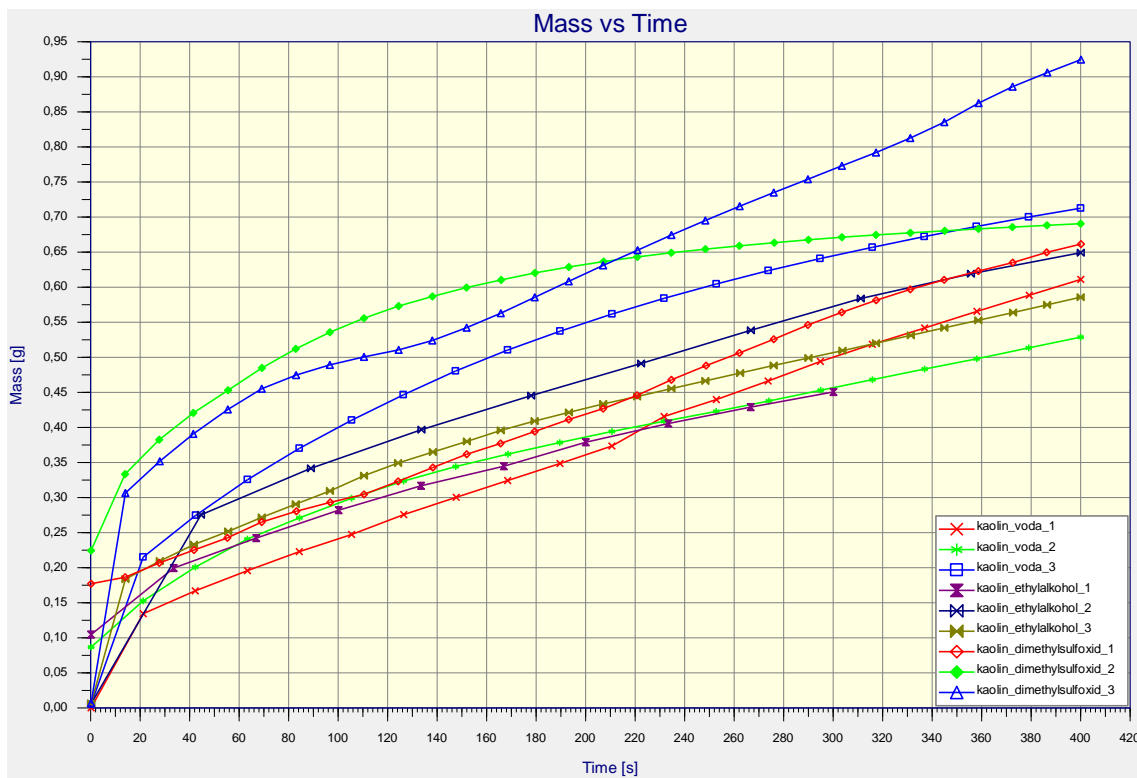


Kaolin a jeho modifikace, smáčecí kapalina dimethylsulfoxid

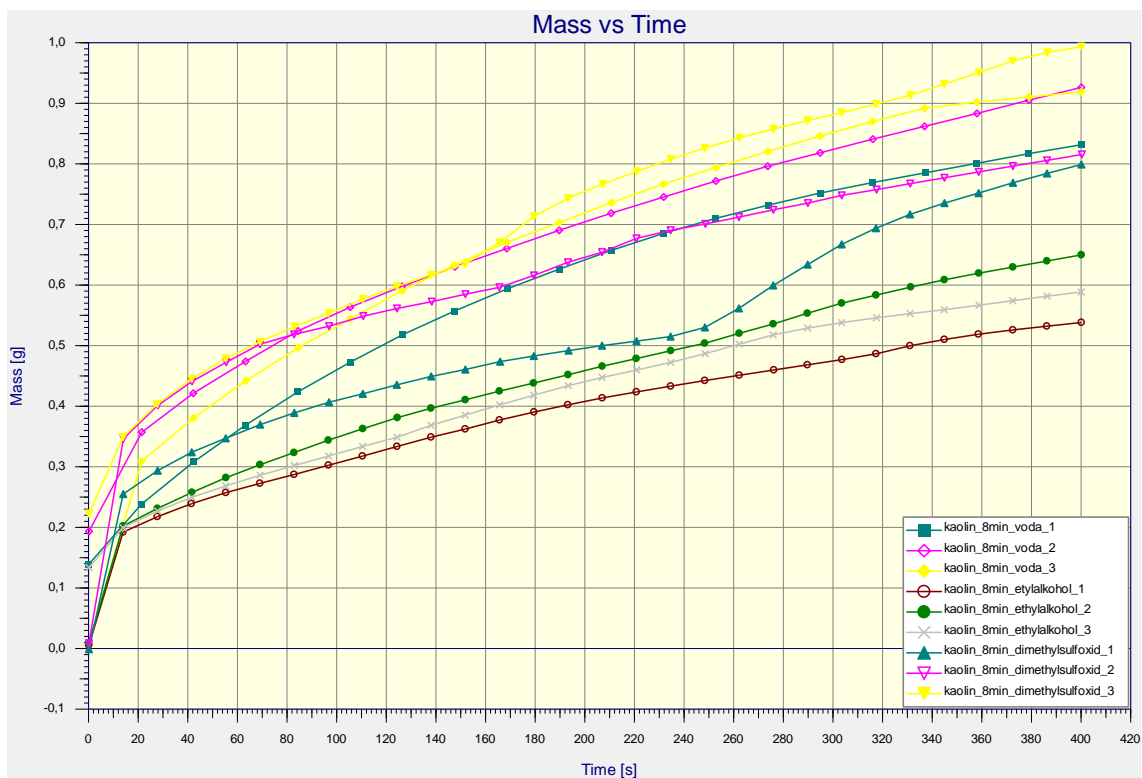


PŘÍLOHA P VI: GRAFICKÉ ZÁVISLOSTI KAOLINU A JEJICH MODIFIKACÍ, VŠECHNY SMÁČECÍ KAPALINY

Kaolin, všechny smáčecí kapaliny



Kaolin plazmovaný 8min, všechny smáčecí kapaliny



Kaolin plazmovaný 13min, všechny smáčecí kapaliny

