

Povrchové vlastnosti polymerních materiálů - způsoby stanovení povrchové energie pevných látek

Kristýna Perutková

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna Perutková**
Osobní číslo: **T15216**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Povrchové vlastnosti polymerních materiálů – způsoby stanovení povrchové energie pevných látek**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Seznamte se s obsluhou optického goniometru, modulu pro analýzu kontaktních úhlů smáčení metodou TopView a případně ostatními technikami pro hodnocení povrchových vlastností pevných látek.
3. Vzorky polárních a nepolárních polymerů, případně polymerů upravených v plazmatu, hydrofobních povrchů atd. charakterizujte pomocí měření kontaktního úhlu. Stanovte povrchové energie pevných látek a pokuste se o srovnání výsledků získaných metodou TopView s metodou sedící kapky.
4. Získané výsledky přehledně diskutujte a srovnajte v závěrečných kapitolách bakalářské práce.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R., Principles of colloid and surface chemistry, third edition, revised and expanded. Taylor & Francis: 1997.
2. Israelachvili, J.N., Intermolecular and surface forces. Elsevier Science: 2011.
3. Kontogeorgis, G.M.; Kiil, S., Introduction to applied colloid and surface chemistry. Wiley: 2016.
4. Pashley, R.; Karaman, M., Applied colloid and surface chemistry. Wiley: 2005.
5. Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J., Interfacial lifshitz-van der waals and polar interactions in macroscopic systems. Chemical Reviews 1988, 88, 927-941.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Smolka, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

2. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

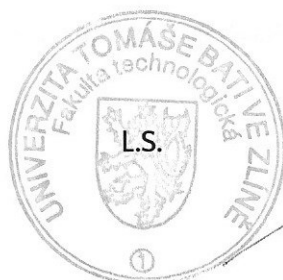
18. května 2018

Ve Zlíně dne 12. února 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.

děkan



doc. 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 17. 5. 2018

Perutková

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 vzdělávacímu 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Klíčová slova: kontaktní úhel smáčení, smáčivost, povrchová energie, metoda sedící kapky, metoda Top-view, plazma

Bakalářská práce se zabývá hodnocením povrchové energie polymerů pomocí měření kontaktních úhlů smáčení různých testovacích kapalin. Je použita jak metoda sedící kapky, tak i poměrně nová metoda Top-view, při níž je kontaktní úhel kapaliny stanoven z odrazu dvou bodových zdrojů světla. Metoda analýzy horního pohledu je použitelná pro kontaktní úhly smáčení menší než cca 70 °, tj. materiály s relativně vysokou povrchovou energií, tedy s výhodou použitelná pro hodnocení plazmaticky upravených plastů.

ABSTRACT

Keywords: Contact Angle, Wetting, Surface Free Energy, Sessile Drop Method, Top-view Method, Plasma

This bachelor thesis deals with evaluation of surface energy of polymers by measurement of contact angles of wetting of different test liquids. The sessile drop method was utilized, as well as the new method called Top-view, where the contact angle is determined from the reflection of two point light sources. The latter method is suitable for contact angles lower than 70 °, i.e. for materials with relative high surface free energy and thus suited namely for plasma treated plastics.

Poděkování:

Poděkování patří především vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Smolkovi, Ph.D., za odbornou asistenci a rady při praktických měřeních a za odborné vedení při psaní této bakalářské práce, také za velkou trpělivost. Poděkování také patří Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, který mi poskytl veškeré vybavení použité během bakalářské práce. Dále mnohokrát děkuji své rodině za veškerou podporu v jakékoliv milé i nemilé situaci, kterou jsme si prošli v mém dosavadním studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

„Vzdělání je to, co nám zůstane, když zapomeneme všechno, co jsme se naučili ve škole.“

K. Čapek

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	13
1.1 MEZIMOLEKULÁRNÍ SÍLY	13
1.1.1 Lifshitz – van der Waalovy síly	13
1.1.2 Vznik povrchového napětí	14
1.2 FYZIKÁLNÍ VELIČINA	16
2 VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE	17
2.1 DEFINICE	17
2.1.1 Povrchová energie pevných látek.....	18
2.2 VYHODNOCENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	19
2.2.1 Youngova rovnice	19
2.2.2 Smáčivost kapalin	20
2.2.3 Kontaktní úhel.....	21
2.2.4 Metody k určení povrchové energie založené na smáčení a kontaktním úhlu:.....	21
3 ZÁKLADNÍ PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE	22
3.1 ZISMANOVA TEORIE	22
3.2 FOWKESOVA METODA	22
3.3 OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE METODA [OWRK].....	23
3.4 TEORIE PODLE WU	25
3.5 STAVOVÁ ROVNICE (EOS).....	25
4 PLAZMA	27
4.1 DEFINICE PLAZMATU	27
4.2 HLAVNÍ PLAZMATICKÉ PARAMETRY	27
4.2.1 Debyeova délka	27
4.2.2 Hustota nabitých částic – plazmatický parametr.....	28
4.2.3 Stupeň ionizace plazmatu.....	28
4.2.4 Teplota.....	28
4.2.5 Plazmová frekvence	29
4.2.6 Další parametry:.....	29
4.3 KRITÉRIA PO PLAZMU	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
5 MATERIÁL POUŽITÝ V EXPERIMENTU	32
5.1 MĚŘENÉ POLYMERY	32
5.2 TESTOVACÍ KAPALINY A JEJICH CHARAKTERISTIKA.....	32
5.3 POŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	32
6 PŘÍPRAVA VZORKU A POSTUPY MĚŘENÍ	33
6.1 MĚŘENÍ METODOU SEDÍCÍ KAPKY	33
6.1.1 Hystereze.....	34
6.1.2 Požadavky a možnosti měření.....	34

6.2	MĚŘENÍ METODOU TOP-VIEW (HORNÍ POHLED).....	35
6.2.1	Specifika metody Top-view	36
6.3	POVRCHOVÁ ÚPRAVA PLAZMATEM	36
6.3.1	Ukázka působení plazmatu na povrch PE.....	37
7	EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY.....	38
7.1	NAMĚŘENÁ DATA PRO NEUPRAVENÉ VZORKY – SEDÍCÍ KAPKA	38
7.2	NAMĚŘENÁ DATA PRO PLAZMATICKY UPRAVENÉ VZORKY	42
7.3	DISKUZE	49
	ZÁVĚR	51
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	52
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	54
	SEZNAM OBRÁZKŮ	56
	SEZNAM TABULEK.....	57
	SEZNAM GRAFŮ	58

ÚVOD

První zmínky o povrchovém napětí a s ním související povrchové energii se objevily již v 17. století. Vědci se však povrchovou energií začali hlouběji zabírat až počátkem 19. století, největší zásluhu na tom mají Thomas Young a Pierre Simon de Laplace. Navzdory faktu, že dodnes není problematika povrchové energie zcela objasněna, má tato fyzikální veličina uplatnění v mnoha (nejenom) průmyslových odvětvích. Povrchová energie má především vliv na tření, adhezi a smáčivost.

V průběhu vývoje automobilového průmyslu se například začalo využívat snížení povrchové energie u čelních skel automobilů. Cílem je dosažení co nejmenší smáčivosti (hydrofobních vlastností), aby se při dešti kapky vody nerozprostřely a následně vlivem vzduchu, který obtéká automobil během jízdy, jsou kapky z čelního skla odstraněny. Přesně opačného efektu se používá u zpětných zrcátek, kde je snaha o dosažení superhydrofilního povrchu. Výsledkem je okamžité rozprostření vody po povrchu a lepší uživatelské vlastnosti, na rozdíl od neupravených zrcátek, kde se kapky vody drží.

V případě polymerů je často jejich nízká povrchová energie překážkou k dosažení dobrých adhezních spojů, při nanášení barev, potiskování, laminování, atp. Donedávna bylo nepředstavitelné lepit polyolefiny. Díky pokroku na poli výroby adheziv to již není nepřekonatelný problém. Je nicméně vhodnější povrch polymeru upravit a jeho povrchovou energii zvýšit. Existuje řada přístupů, jak povrchovou energii modifikovat. Vedle chemických postupů, které představují environmentální riziko, se v posledních desetiletích rozšířila modifikace nízkoteplotním plazmatem. Výhodou tohoto postupu je nízká energetická náročnost, homogenita povrchové úpravy a nízký dopad na životní prostředí. Změny se dotknou pouze několik nanometrů tenké povrchové vrstvy a celkové vlastnosti materiálu tak zůstanou zachovány.

Problematické bývá stanovení povrchové energie materiálu, protože tato veličina není měřitelná přímo. V průmyslu se využívají povětšinou metody založené na aplikaci speciálních inkoustů. Takovým postupem ale není možno povrch komplexně charakterizovat, není např. možné stanovit velikost disperzní a polární složky povrchové energie.

Tato práce je zaměřena na problematiku stanovení povrchové energie plazmaticky upravených polymerů metodou sedící kapky a metodou Top-view. Metoda sedící kapky je sice široce využívána, i ona má ale jistá omezení – nižší přesnost u velmi hydrofilních

povrchů, tj. při měření velmi malých kontaktních úhlů smáčení a nemožnost měřit v prohlubních. Tato omezení by bylo možno eliminovat právě metodou Top-view, kdy je kontaktní úhel smáčení stanoven na základě půdorysného pohledu na kapku z odrazu dvou bodových zdrojů záření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

Povrchová napětí je důvodem proč se povrch kapaliny jako pružná fólie. Toto napětí má původ v mezimolekulárních silách. Umožňuje drobným předmětům a živočichům s větší průměrnou hustotou, než má kapalina „chodit po hladině“ nepotopí se, dokud neprorazí pružnou hladinu kapaliny. Je příčinou kapilárních a mnoha dalších jevů.

1.1 Mezimolekulární síly

Všechny částice atomy, ionty, molekuly se vzájemně ovlivňují tzv. mezimolekulárními silami. Ty závisí na vzdálenosti částic a na jejich druhu. Rozdělujeme je na dvě základní skupiny:

- a) Přitažlivé síly – nazývají se *kohezní síly* (soudržné), které zahrnují síly van der Waalsovy, polární síly, vodíkové můstky apod., jsou důsledkem vzájemné elektrické přitažlivosti dvou molekul plynoucí z určitého uspořádání elektronů v obou molekulách
- b) Odpudivé síly – způsobuje je vzájemné elektrostatické odpuzování molekul

Dosah těchto sil je malý. Velikost přitažlivých sil klesá se vzdáleností pomaleji než u sil odpudivých. Molekuly jsou v jisté vzdálenosti v rovnováze, odpudivé a přitažlivé síly jsou stejně velké. V této rovnováze se nacházejí molekuly za standardních podmínek [1].

1.1.1 Lifshitz – van der Waalsovy síly

Jako van der Waalsovy síly jsou označovány nekovalentní a neelektrostatické mezimolekulární síly. Tyto síly zahrnují:

- a) Dipólové Coulombické síly
 - Těžiště elektronového páru kovalentní vazby se posouvá k elektronegativnějšímu atomu, tak vzniká permanentní dipól s elektrickým dipólovým momentem.
 - V molekule se dipólové momenty vektorově sčítají.
 - Dipóly mají tendenci se vzájemně orientovat a přitahovat se (tomu se říká Keesonův efekt), tuto orientaci však narušuje tepelný pohyb

b) Indukované síly

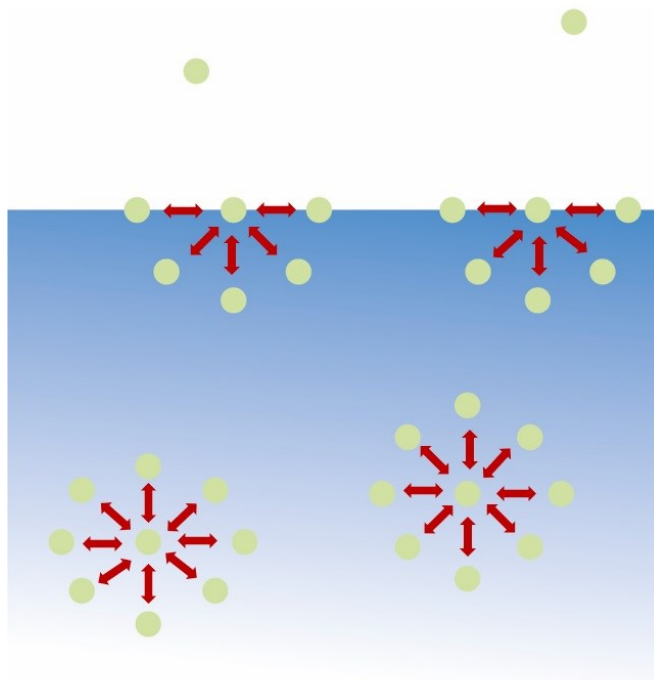
- Působením permanentního dipólu na jinou molekulu dojde k ovlivnění její elektronového obalu a tím vzniká indukovaný dipól, pokud molekula již má svůj permanentní dipólový moment tyto momenty se vektorově sčítají.
- Interakce mezi indukovanými dipóly zesilují soudržné síly (známé jako Debyeův efekt)
- Indukční síly závisí na velikosti dipólů a polarizovatelnosti molekul. Jsou dvojího druhu: dipól-dipól (mezi permanentními dipóly), dipól-molekulové (mezi permanentním dipólem a nepolární částicí)

c) Disperzní interakce - Londonovy síly

- Tyto interakce se vyskytují ve všech látkách, u látek nepolárních působí pouze tyto síly.
- Pohyb elektronů vyvolává nepatrnou polarizaci, v daném okamžiku tvoří atomární dipólový moment, pomocí vyvolaného elektromagnetického pole interagují se sousedním atomem.
- Velikost těchto sil závisí na polarizovatelnosti molekuly, na teplotě jsou disperzní síly závislé jen málo [1-3].

1.1.2 Vznik povrchového napětí

Molekuly kapaliny na sebe navzájem působí výše zmíněnými silami. Na molekulu uvnitř kapaliny působí síly všemi směry stejně, síly jsou tedy v rovnováze a jejich výslednice je nulová. Na rozhraní s jinou látkou síly rovnovážné nejsou, protože molekuly na rozhraní jsou obklopeny z jedné strany částicemi pevné látky nebo plynu. Pro představu uvedeme příklad kapalina – vzduch. Molekuly v tzv. povrchové vrstvě kapaliny, která má tloušťku odpovídající sféře molekulového působení (řádově 10^{-9} až 10^{-8} m). Tyto molekuly budou přitahovány intenzivněji molekulami zevnitř kapaliny než částicemi vzduchu (Obrázek 1.).



Obrázek 1. Zjednodušené schéma přitažlivých sil uvnitř kapaliny a v povrchové vrstvě na rozhraní kapalina/plyn

Součtem odpudivých a přitažlivých sil dostáváme napětí směřující k zmenšení plochy povrchu, tzv. povrchové napětí. Vznik tohoto napětí lze také vysvětlit tak, že molekuly v kontaktu se sousedními molekulami mají nižší energetický potenciál oproti molekulám osamoceným. V povrchové vrstvě mají molekuly méně sousedních částic, mají tedy vyšší energetický potenciál. Každá soustava se snaží přejít do stavu s minimální potenciální energií, kapalina se snaží minimalizovat počet povrchových molekul zmenšením svého povrchu, proto se kapka vody formuje do kulovitého tvaru. Koule má při daném objemu nejmenší povrch [3].

1.2 Fyzikální veličina

Povrchové napětí je síla působící v povrchu kapaliny na jeho jednotku délky. Pokud uvažujeme element síly dF působící kolmo z obou stran na element délky dl v povrchu kapaliny. Lze vyjádřit povrchové napětí vztahem:

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \quad (1)$$

Jednotka povrchového napětí $\gamma = [\text{N/m}]$

Jeho hodnota u kapalin klesá se zvyšující se teplotou viz. (Tabulka 1), až na kritickou teplotu, kdy je rovna nule. Voda má nulovou povrchovou energii při teplotě $374,15^\circ\text{C}$.

	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Povrch. napětí [mN/m]
Voda	0	75,6
	20	72,8
	60	66,2
	100	58,9

Tabulka 1. Závislost povrchového napětí vody na teplotě

Hodnota povrchového napětí se dá experimentálně stanovit mnoha způsoby. Tyto metody se rozdělují na tři kategorie [3-5]:

- Statické metody (metoda měření vzestupu kapaliny na svislé desce, metoda vyvažování Wilhemyho destičky)
- Semistatické metody (metoda stalagmometrická, metoda odtrhávací)
- Dynamické metody (oscilující kapka)

2 VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE

Molekuly v povrchové vrstvě kapaliny mají větší potenciaální energii než molekuly uvnitř kapaliny. Ta část jejich potenciaální energie, kterou „mají navíc“ je povrchové energie. Při zvětšení povrchu kapaliny tato energie vzroste.

2.1 Definice

U izotermických vratných zvětšení plochy povrchové vrstvy kapaliny platí, že povrchová energie je práce, kterou je nutno vykonat pro zvětšení povrchu kapaliny. O tuto práci se změni práci se potenciaální energie povrchu změni.

$$W = \gamma \cdot l \cdot \Delta x = \gamma \cdot \Delta E_S \quad (2)$$

Kde ΔE_S je plocha nově vytvořeného povrchu; γ může mít jednotku mN/m (povrchové napětí) nebo mJ/m² (volná povrchová energie), jednotky jsou rozměrově ekvivalentní.

Celková Helmholtzova volná energie systému F_C

$$F_C = N \cdot F_A + A \cdot F_S \quad (3)$$

Kde F_A je Helmholtzova volná energie na 1 atom; N je počet atomů v objemu materiálu; A je plocha povrchu; F_S je Helmholtzova volná energie na jednotku plochy povrchu.

Derivací dostaneme

$$dF_C = -SdT - pdV + \mu dN + F_S \cdot dA \quad (4)$$

$$dF_C (T, V, N = konst.) = F_S \cdot dA \quad (5)$$

Kde S je entropie; p je tlak; T je teplota; V je objem a μ je chemický potenciál.

Práce vratná vykonaná při vytvoření jednotky plochy povrchu je Helmholtzova volná energie pro danou plochu za konstantního objemu a teploty.

$$\gamma = \left(\frac{\delta F_C}{\delta A} \right)_{T, V, N} \quad (6)$$

Z rovnic (5) a (6) plyne:

$$\gamma = F_s \quad (7)$$

Hemholtzova energie pro povrch se rovná povrchovému napětí. Obecně je označována jako volná povrchová energie [3-7].

2.1.1 Povrchová energie pevných látek

V pevných látkách jsou částice blíže u sebe a jejich vzájemné působení je větší než u kapalin, částice se nemohou přeskupit, aby minimalizovaly svoji energii. Je zde další příspěvek k volné povrchové energii, vyplývající z práce potřebné k deformaci povrchu. Volná povrchová energie pevných látek je popsána jako míra porušení chemických vazeb při vzniku nového povrchu. Pokud rozdělíme těleso na polovinu, spotřebujeme energii nutnou k porušení vazeb. Uděláme-li to vratně, je energie spotřebovaná na řezání rovna energii dvou nově vzniklých povrchů pevné látky.

$$\frac{W_c}{2} = \gamma_i \quad (8)$$

Toto platí za ideálních podmínek. V praxi je rozdělení pevné látky nevratným procesem díky disipační energii. Energie je ve skutečnosti větší než energie nově vzniklých povrchů. Ty, které mají tuto energii vysokou se snaží snížit energii pohlcováním kontaminantů z okolí.

Povrchová energie materiálů ovlivňuje jejich smáčivost [6].

2.2 Vyhodnocení povrchové energie

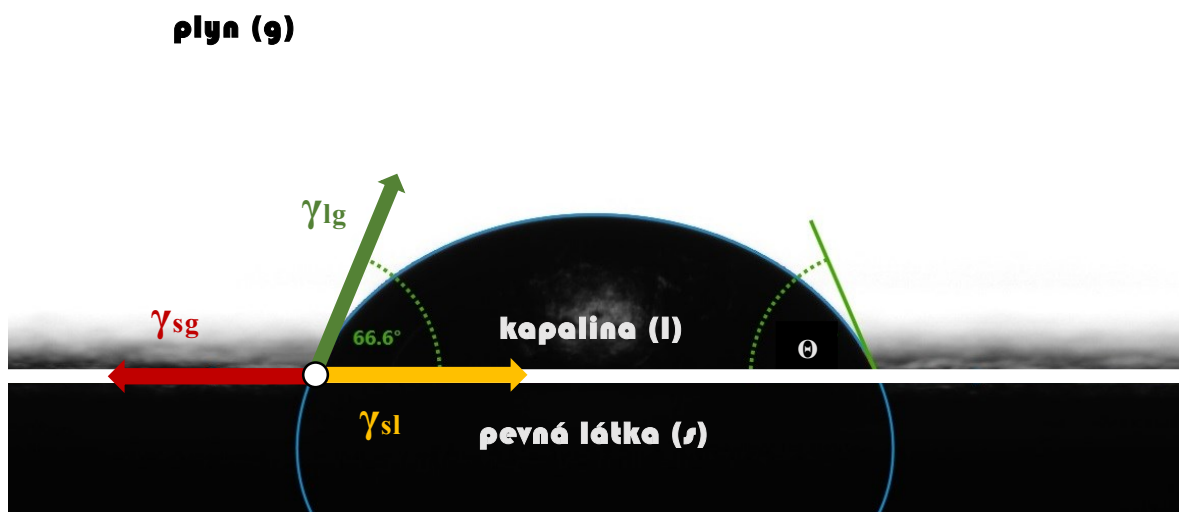
V současné době neexistují žádné universální spolehlivé metody pro přímé určení povrchové energie pevných látek. Existuje však mnoho nepřímých empirických metod založených na smáčivosti materiálu a na měření kontaktního úhlu. Pro následný výpočet je známo mnoho metod založených na Youngově rovnici [6, 7].

2.2.1 Youngova rovnice

Máme-li rovný vodorovný povrch s (solid) v plynné atmosféře g (gas), na který umístíme kapku kapaliny l (liquid), může se tato kapka buď rozprostřít po povrchu nebo zaujme kulovitý tvar, který je způsobený snahou částic dosáhnout nejnižší energie (povrchu). Roku 1805 Thomas Young přišel se svou rovnicí popisující rovnováhu sil mezi povrchovým napětím na rozhraní těchto tří fází [4-8].

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (9)$$

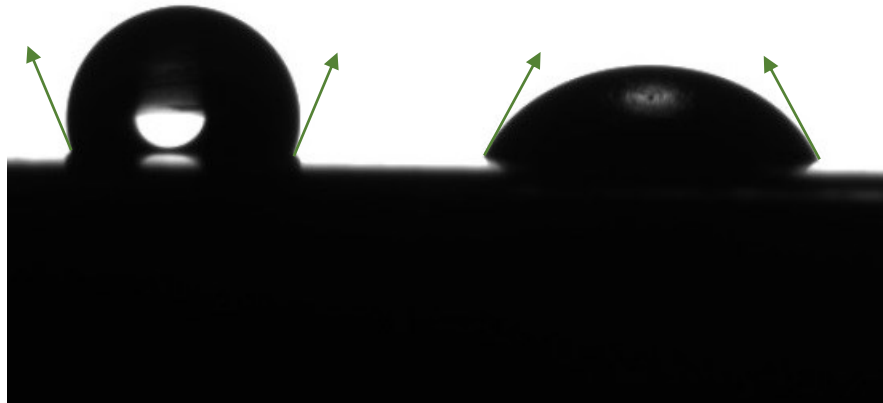
Kde γ_{sg} je mezifázová volná energie rozhraní pevná látka – plyn; γ_{sl} je mezifázová energie rozhraní pevná látka – kapalina; γ_{lg} je mezifázové napětí rozhraní kapalina – plyn; θ je úhel svíraný tečnou kapky v místě kontaktu s materiálem a rovinou povrchu.



Obrázek 2. Fázová rozhraní

2.2.2 Smáčivost kapalin

Smáčivost je schopnost dané kapaliny přilnout k danému povrchu. Jedná se projev adhezních sil, které jsou způsobeny přitažlivými silami mezi částicemi povrchových vrstev různých fází. Smáčivost je závislá na druhu kapaliny a materiálu (Obrázek 2). [1, 3-7]



Obrázek 3. Smáčivost materiálu PP: vlevo voda (nesmáčí), vpravo diiodo-methan (smáčí)

V závislosti na velikosti kontaktního úhlu se kapaliny rozdělují na ty, které daný povrch

- I. DOKONALE SMÁČEJÍ – $\theta = 0$
 - Kapalina se rozprostře po povrchu
- II. SMÁČEJÍ – $0 < \theta < 90^\circ$ ($\cos \theta$ se pohybuje mezi 1 a 0)
 - Vytvářejí ostrý úhel (viz obrázek 4. vpravo)
 - $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$
- III. NESMÁČEJÍ – $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($\cos \theta$ se pohybuje mezi -1 a 0)
 - Vytvářejí tupý úhel (viz obrázek 4. vlevo)
 - $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$
- IV. DOKONALÉ NESMÁČENÍ – $\theta = 180^\circ$
 - je mezním případem (kapka prakticky vůbec nepřilne)
 - $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$

2.2.3 Kontaktní úhel

Umístíme-li kapku kapaliny na pevný materiál v plynné atmosféře, vznikne rozhraní tří fází; kapalina, plyn, pevná látka. Úhel, který svírá rozhraní kapaliny a plynu s povrchem materiálu označujeme jako kontaktní úhel (úhel smáčení). Kapalina povrch smáčí při kontaktním úhlu menším než 90° tento povrch pak nazýváme smáčivým. Pro nesmáčivé povrchy je úhel větší než 90° . Díky tomu můžeme rozdělit materiály podle jejich smáčivosti různých běžných kapalin (voda, glycerol atd.). [3, 4, 6]

- a) LYOFILNÍ – smáčivé
- b) LYOFOBNÍ – nesmáčivé

2.2.4 Metody k určení povrchové energie založené na smáčení a kontaktním úhlu:

- Fixy
- Inkousty
- Nakloněná destička
- Vyvažování destičky
- Sedící kapka
- Hystereze smáčení [3-5, 11-12]

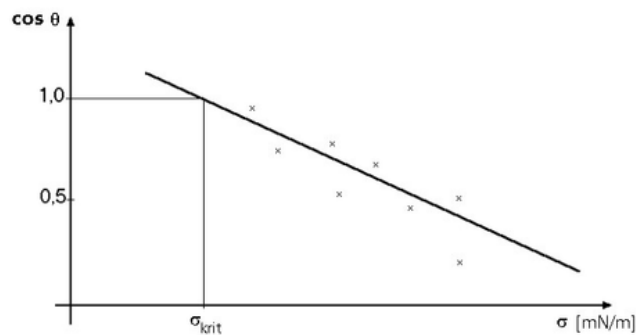
3 ZÁKLADNÍ PŘÍSTUPY K VÝPOČTU POVRCHOVÉ ENERGIE

3.1 Zismanova teorie

Základem této teorie je měření kontaktních úhlů série nepolárních kapalin na stejném materiálu, je založena na měření závislosti $\cos \Theta$ na celkovém povrchovém napětí kapalin γ_l . Zisman tuto teorii matematicky vyjádřil jako funkci $\cos \Theta = f(\gamma_l)$, po lineární extrapolaci ($\cos \Theta \rightarrow 1$) získal tak, kritické povrchové napětí γ_{crit} . To odpovídá případu, kdy kapalina dokonale smáčí povrch daného materiálu ($\Theta = 0^\circ$). Zismanova rovnice má tedy tvar [7-9]:

$$\cos \Theta = 1 + b \cdot (\gamma_{crit} - \gamma_l) \quad (10)$$

Parametr b je konstanta platná pro sadu použitých kapalin.



Obrázek 4. Grafické znázornění Zismanovy teorie

3.2 Fowkesova metoda

Je velmi používaná metoda. Při kontaktu dvou libovolných fází se uplatňují Lifshitz – van der Waalsovy tři složky mezipovrchového napětí γ^{LW} :

1. Coulombické síly – významné zejména u molekul s výrazným dipólem (např.: voda, alkoholy, amoniak), jelikož se uplatňují při kontaktu povrchů s permanentními dipóly.
2. Indukční síly – indukované či posílené dipóly se poutají elektrostatickými silami.
3. Disperzní síly – jsou vždy přítomné, vzájemné působení atom-atom

Všechny tři složky lze nezávisle stanovit.

$$\gamma^{LW} = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (11)$$

Fowkesova teorie předpokládá, že mezipovrchové interakce dvou objemových fází se mohou vyskytovat pouze pokud mají obě fáze síly stejného typu (např.: disperzní-disperzní; polární-polární; atd.). Celková povrchová energie je pak rovna příspěvkům součtu příspěvků z různých mezimolekulárních sil na povrchu:

$$\gamma^{LW} = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^H + \gamma^{AB} + \dots \quad (12)$$

Kde: γ^{LW} je povrchová energie vypočítaná podle Fowkese; γ^C je Coulombická složka; γ^I označuje indukční složku; γ^D je disperzní složka; γ^H jsou vodíkové vazby; γ^{AB} jsou interakce kyselin a zásad.

Prakticky je ale volná povrchová energie rozdělena pouze do dvou složek, a to je disperzní γ^D a nedisperzní γ^N složka, která obsahuje zbylé síly [1, 7, 8].

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (13)$$

3.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda [OWRK]

Vychází z Fowkesovy teorie. K určení energie podle OWRK je zapotřebí dvou kapalin s přesně známými hodnotami disperzní a polární složky. Používá se pár polární a nepolární kapalina (voda a diiodo-methan). Předpokládá se, že nepolární kapalina by měla mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota γ_s . Povrchové napětí kapaliny je tedy dáno součtem disperzních γ^d a polárních γ^p složek:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (14)$$

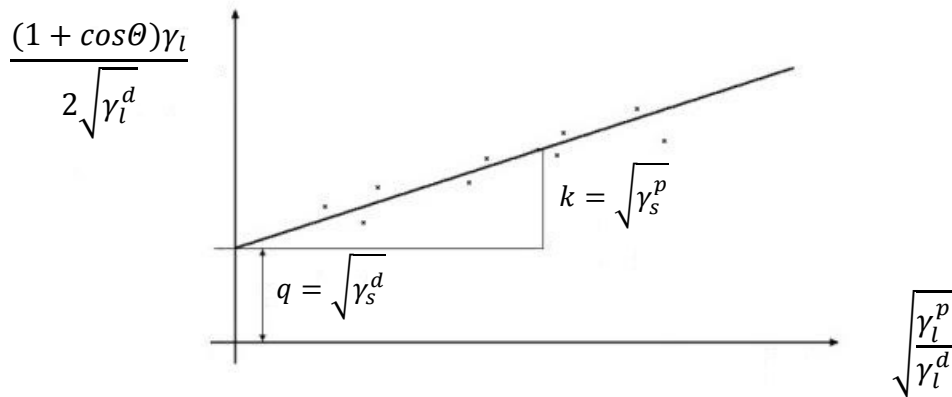
Pro pevnou látku platí:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (15)$$

Základem výpočtu podle OWRK je Fowkesova rovnice pro stanovení polární složky a Youngova rovnice. Výsledkem pak je:

$$\frac{(1 + \cos\theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (16)$$

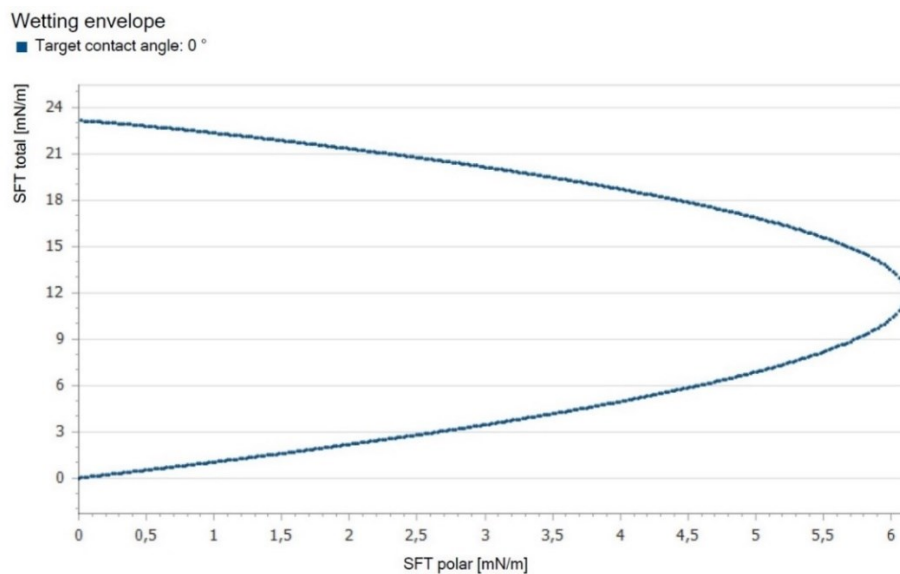
Pokud známe hodnoty γ_l^d a γ_l^p pro dvě různé kapaliny můžeme po naměření jejich kontaktních úhlů daném povrchů vypočítat neznámé hodnoty γ_s^d a γ_s^p . Po vynesení příslušné závislosti do grafu, nám směrnice přímky určuje podíl polární složky povrchové energie povrchového napětí. Posun na ose y je roven disperzní složce [5, 7-10].



Obrázek 5. Grafické znázornění teorie OWRK

Metoda OWRK také vykresluje smáčecí obálku materiálu (Obrázek 6):

Oblast vymezená křivkou znázorňuje hranici povrchového napětí, které musí kapalina mít, aby došlo k dokonalému smáčení ($\Theta = 0^\circ$). Nad touto hranicí je materiál dobře smáčivý. Je zde také dobře vidět jaká část povrchového napětí by měla připadat polární složce.



Obrázek 6. Příklad smáčecí obálky u PE fólie

3.4 Teorie podle Wu

Jako u OWRK i zde platí, že povrchová energie je rovna součtu disperzní a polární složky. Rozdílem zde však je použití harmonického průměru (namísto geometrického). Vhodné pro polární polymery. Využitím Duprého a Young-Duprého rovnice sestavil Wu následující rovnici:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_l = 4 \cdot \left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (17)$$

Rovnice opět obsahuje dvě neznáme γ_s^d a γ_s^p . Hodnoty pro dané kapaliny jsou tabelovány.

Wu naměřil kontaktní úhly dvou kapalin na povrchu. Na základě rovnice (17) stanovil substituční podmínky pro každou kapalinu:

$$(b_x + c_x - a_x)\gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_x(b_x - a_x)\gamma_s^d + b_x(c_x - a_x)\gamma_s^p - a_x \cdot b_x \cdot c_x = 0 \quad (18)$$

Kde pro kapalinu x jsou proměnné a_x, b_x, c_x :

$$a_x = \frac{1}{4}\gamma_{l,x}(\cos\theta_x + 1) \quad b_x = \gamma_{l,x}^d \quad c_x = \gamma_{l,x}^p \quad (19)$$

Avšak řešením těchto rovnic získáme dvě řešení γ_s^d a γ_s^p . Pouze jedno je ovšem správné a popisuje skutečnou povrchovou energii. Výběr správného řešení závisí na znaménku. Pokud je jedno řešení kvadratické rovnice záporné, nemají tyto hodnoty z fyzikálního hlediska smysl. Nicméně jsou známy i případy, kdy např.: acidobazické interakce mohou způsobit zápornou celkovou mezipovrchovou energii. V takových případech se o správné řešení rozhoduje podle: porovnání výsledků s použitou kapalinou a současně se porovnávají výsledky získané jinými metodami (Fowkes, OWRK) [5-9].

3.5 Stavová rovnice (EoS)

Neumann a Kwok navrhli využití termodynamické stavové rovnice ve tvaru:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_l, \gamma_s) \quad (20)$$

Obecně platí, že stavová rovnice je termodynamická rovnice popisující stav daného systému jako funkce stavových proměnných jako je tlak, teplota, objem a počet částic. Rovnice stavu se používá pro výpočet volné povrchové energie ideálního pevného povrchu materiálu, který

by měl být homogenní hladký a bez trhlín. Pro tuto metodu stačí použití jen jedné kapaliny se známou povrchovým napětím. Na rozdíl od ostatních metod zde nejsou brány v úvahu interakce ovlivňující povrchové napětí (polární a disperzní složky). Berthelotem zapsal stavovou rovnici ve tvaru, známém jako Berthelotovo kombinační pravidlo:

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \quad (21)$$

Vezmeme-li v úvahu odchylky od geometrického průměru, byla zavedla proměnná, která slouží jako korelační faktor. Tento koeficient je označován jako interakční parametr, pro který našel Kwok empirické řešení ve tvaru (22). S jeho využitím byla navržena následující rovnice (23) pro výpočet mezifázového napětí.

$$\phi = e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (22)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s} \cdot e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (23)$$

Hodnota konstanty β byla empiricky stanovena na 0,0001247.

S využitím Youngovy rovnice můžeme, je-li známo povrchové napětí kapaliny a kontaktní úhel, stanovit povrchovou energii pevné látky [6-9]:

$$\cos \theta = 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \cdot e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} - 1 \quad (24)$$

4 PLAZMA

4.1 Definice plazmatu

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. Pojem kvazineutrální označuje fakt, že plazma se navenek chová jako neutrální objekt i přesto, že obsahuje elektricky nabitě částice. Kolektivní chování znamená že pohyb částic ovlivňuje celá oblast plazmatu, a ne jen lokální podmínky. Tyto částice mohou být: elektrony, radikály, kationty, anionty neionizované a excitované atomy a samozřejmě fotony. Základy znalostí vychází z kinetické teorie ideálních plynů. Střední kinetická energie částic E_{st} v jednorozměrném systému [13-15]:

$$E_{st} = \frac{1}{2} kT \quad (25)$$

V třírozměrném systému:

$$E_{st} = \frac{3}{2} kT \quad (26)$$

Kde k je Boltzmanova konstanta.

4.2 Hlavní plazmatické parametry

4.2.1 Debyeova délka

Tato délka udává, do jaké vzdálenosti jsou náboje vnímány jako nestíněné. Pokud jsou elektrony dostatečně blízko interakce se řídí Coulombovými zákony, pokud budou v dostatečné vzdálenosti budou Coulombické interakce stíněny.

Definice:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2}} \quad (27)$$

n je hustota nabitých částic; e náboj elektronu; ϵ_0 permitivita vakua; T_e teplota elektronů.

Ionizovaný plyn je nazýváme plazmatem jen tehdy, když je hustota nábojů tak vysoká, že Debyeova délka je mnohem menší než velikost systému L . Vyšší teplota usnadňuje difúzi a

zvyšuje Debyeovu délku, se vzrůstající koncentrací nabitých částic však Debyeova délka zmenšuje [13-15].

4.2.2 Hustota nabitých částic – plazmatický parametr

Stínění nastává, pouze pokud je v plynu dostatečný počet stínících nabitých částic v Debyeově sféře (koule o poloměru λ_D), proto:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \times 10^6 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n^{\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

Ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem pouze tehdy pokud počet částic v Debyeově sféře je mnohem větší než jedna [13, 15].

4.2.3 Stupeň ionizace plazmatu

Je to poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic v systému. Závisí hlavně na teplotě, jeho přibližnou hodnotu lze určit pomocí Sahovy rovnice:

$$\frac{n_i}{n_n} \sim 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \quad (29)$$

Kde n_i je hustota ionizovaných částic; n_n celková hustota částic; T teplota plynu; k Boltzmannova konstanta; U_i ionizační energie = energie, která je nutno dodat k odtržení elektronu (ionizaci). Stupeň ionizace vzduchu při pokojové teplotě je cca 10^{-122} [15].

4.2.4 Teplota

Teplotu lze vyjádřit v jednotkách energie. Avšak pro nezávislost na počtu dimenzí se uvádí energie pro $1 kT$.

$$T = \frac{E_{st}}{k} = \frac{1eV}{k} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 11\,600\,K \quad (30)$$

Teplota však neříká nic o celkovém množství tepla. Teplota jednotlivých druhů částic se bude lišit s jejich hmotností, čím hmotnější je částice tím nižší teplotu bude mít. Například

teplota elektronů (nejméně hmotná č. = nejvyšší teplota) v zářivce může být 30 000 K, avšak celkové množství tepla bude schopné ohřát skleněný obal pouze na několik desítek °C. [13, 15].

4.2.5 Plazmová frekvence

Je oscilace jednotlivých částic přirozeným způsobem. Například plazmová frekvence elektronů se nejběžněji pohybuje v oblasti radiových nebo optických frekvencí. Pokud ω je frekvence přirozených oscilací částic plynu a τ je střední doba mezi srážkami a neutrálními atomy, pak $\omega\tau$ musí být větší než jedna, aby plyn vykazoval plazmatické chování, a ne chování neutrálního plynu [11, 13].

4.2.6 Další parametry:

- Koncentrace částic v objemu (tlak)
- Distribuční funkce energie elektronů

4.3 Kritéria po plazmu

Musí být splněny tři podmínky [11, 13]:

- I. Ionizovaný plyn musí mít hustotu nábojů tak vysokou, že je Debyeova délka λ_D **mnohem menší než velikost systému L**.
- II. Počet částic v Debyeově sféře N_D musí být mnohem **větší než 1**.
- III. Součin ω a τ musí být **větší než 1**.

Plazmatickou úpravou by se měly na povrchu usadit polární částice, což celkově zvyšuje polárnost vzorku a zvyšuje se tak povrchová energie. To by mělo zapříčinit větší smáčivost materiálu. Tato úprava však není permanentní a může podléhat tzv. stárnutí, kdy u plazmaticky upravených povrchů s časem dochází k poklesu povrchové energie zpět k původním hodnotám. Tento proces je možno zpomalit redukcí vzdušné vlhkosti při skladování plazmaticky upravených materiálů, nebo ještě během samotné plazmatické úpravy přidávkem vzácných plynů, které mohou způsobit povrchové síťování a tak omezit následné stárnutí [15-18].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 MATERIÁL POUŽITÝ V EXPERIMENTU

5.1 Měření polymery

Pro měření byly vybrány tři polymery z toho jeden nepolární a dva polární [2, 19].

PE (Parafilm™) – tažná fólie, nepolární

BOPET (TENOLAN®) – pružná fólie tloušťky 50 μm , polyethylentereftalát, polární

PMMA (PLEXIGLAS®) – extrudovaná deska tloušťky 3 mm, polární

5.2 Testovací kapaliny a jejich charakteristika

Jako testovací kapaliny byly použity deionizovaná voda (přístroj Direct-Q UV, Merck Millipore), a dále glycerol, diiodomethan a ethylenglykol, vše Sigma-Aldrich. Charakteristika kapalin je v následující tabulce.

Kapalina Při teplotě 20 °C	Povrch. napětí [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	Polární složka [mN/m]	Dyn. viskozita [mPa.s]
Voda	72,8	21,8	51,0	1,00
Glycerol	63,4	40,6	22,8	1480
Ethylen glykol	48,8	32,8	16	16,1
Diiodomethan	50,8	50,8	0	2,80

Tabulka 2. Hodnoty povrchového napětí použitých kapalin [20]

5.3 Požité přístroje a pomůcky

Optický goniometr Krüss DSA30 včetně modulu Top-view TVA (Krüss GmbH); Radiofrekvenční plazmatický reaktor s kapacitním buzením, Diener Femto, 13,56 MHz (Diener AG); Mikropipeta 0-5 μl (Eppendorf AG). Bližší popis je uveden v sekci 6.

6 PŘÍPRAVA VZORKU A POSTUPY MĚŘENÍ

Vzorek byl ustříhnut, případně uříznut na vhodný rozměr, ofouknut inertním plynem. Opláchnut ethanolem. Dále byl vzorek buď rovnou měřen nebo byl jeho povrch upraven v plazmatu. Měření všech vzorků probíhalo za normální atmosféry při teplotě 25 °C.

6.1 Měření metodou sedící kapky

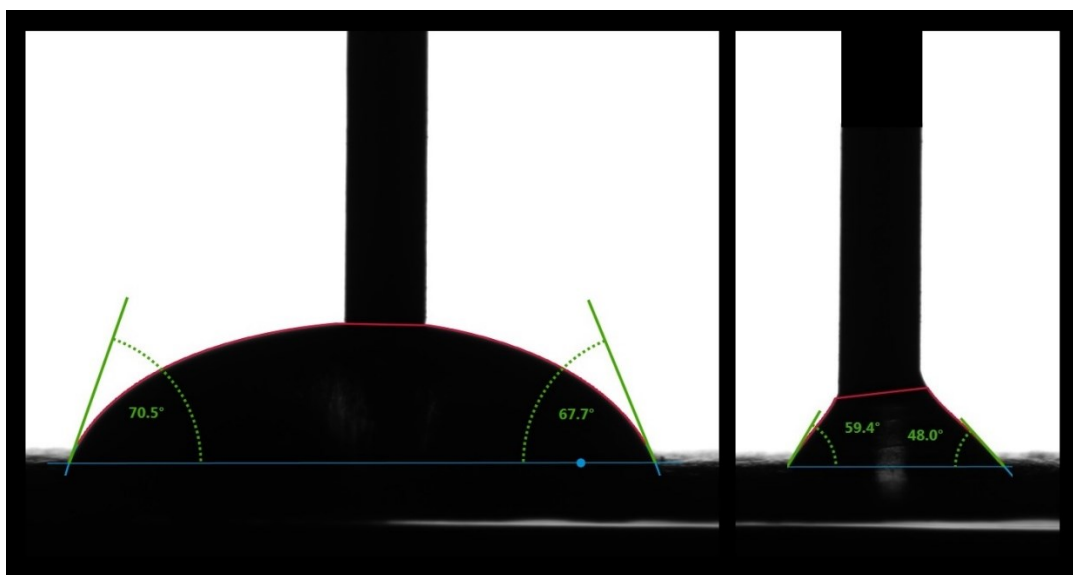
Vzorek se umístí na pohyblivý stolek přístroje Krüss DSA 30, mezi LED osvětlení a vysokorychlostní kameru, nad stolek je držák se 4 elektrickými pipetami. Stolek a pipety jsou ovládány pomocí softwaru Krüss Advance, který zároveň vyhodnocuje pořízené snímky. Z kontaktního úhlu kapky o objemu 2–3 μl je vypočtena povrchová energie pomocí metody vybrané z nabídky. V tomto experimentu byly používány metody OWRK a stavová rovnice. Měření se skládá ze série deseti kapek, kontaktní úhly jsou zprůměrovány pro následný výpočet povrchové energie. V případě měření OWRK jsou měřeny série kapek pro alespoň dvě odlišné kapaliny (polární/nepolární), výsledek pak udává také hodnoty polární a disperzní složky povrchové energie [9].



Obrázek 7. Přístroj Krüss DSA30 (Krüss GmbH)

6.1.1 Hystereze

Díky počítačem ovládaným pipetám je také možné měřit hysterezi kontaktního úhlu smáčení. Zde je zapotřebí většího objemu kapaliny, cca 15–20 μl . Kapka se vytlačí na povrch a poté se začne nasávat zpět, během tohoto procesu je pořízen záznam, ze kterého software následně vyhodnotí postupující úhel při maximálním objemu vytlačené kapaliny a ustupující úhel při odsávání kapaliny z povrchu. Hystereze kontaktního úhlu smáčení je tedy definován jako rozdíl mezi postupujícím (největším) a ustupujícím (nejmenším) naměřeným úhlem [4-9].



Obrázek 8. Názorná ukázka měření hystereze kontaktního úhlu smáčení
(Diiodomethan na neupraveném PE)

6.1.2 Požadavky a možnosti měření

Přístroj je schopen měřit kontaktní úhly v rozmezí 0-180°. Při měření sedící kapky podle Youngovy rovnice u malých objemů nezáleží na objemu kapky, proto také zoom kamery nemá vliv na výsledek, úhel zůstává stejný. Tato metoda má omezení pouze pro vzorky s plastickým profilem, zkroucené vzorky. Prostor pro chyby zde není příliš velký [2, 4-9].

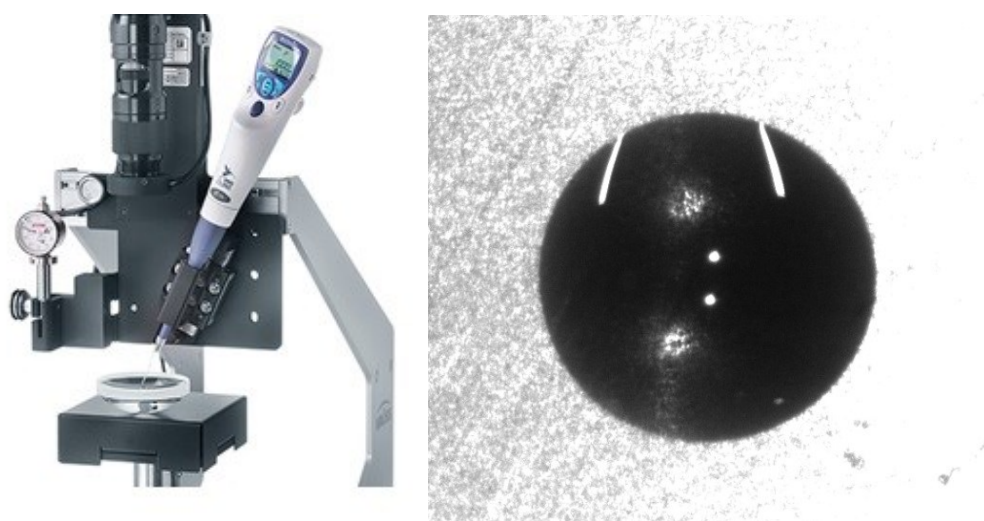
Faktory ovlivňující správnost měření jsou:

- Vhodný vzorek (čistý, nezkroucený, neohnutý...)
- Správné přiblížení a zaostření objektivu
- Vzduch v pipetách

- Degradace nebo kontaminace použitých kapalin (např. diiodomethane musí být chráněn před světlem)
- Chybně zvolená výpočetní metoda

6.2 Měření metodou Top-view (horní pohled)

Vzorek je umístěn na stolek, který se nachází přímo pod vysokorychlostní kamerou. Kamera má dvě integrované LED diody (s nastavitelnou intenzitou osvětlení), ty slouží pro indikaci velikosti kontaktního úhlu z nafocené kapky, software vypočítává kontaktní úhel pomocí odrazu na kapce výše zmíněných LED. Pro dobrý odraz se používá barvivo „Brilliant black“ $C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$, (Sigma Aldrich number: 2519-30-4) na obarvení vody (0,1hm. %). Toto barvivo ovlivňuje vlastnosti deionizované vody jen minimálně. Aplikace kapaliny se provádí pomocí elektricky ovládané ruční mikropipety umístěné v mechanickém držáku. Stlačením pružiny držák klesne dolů, aplikuje se tak kapka na povrch, avšak neopatrné posouvání držáku může při aplikaci kapku zdeformovat, naměřené hodnoty poté nejsou správné. I když, budou LED svítit maximální intenzitou, je vhodné v softwaru je nutno zvětšit jas obrazu, nejlépe na hodnotu 80 % a více. Pokud se jas nezvýší, kapka není na obraze viditelná. Výpočet povrchové energie zde byl prováděn metodou stavové rovnice (EoS), protože měření s více kapalinami je v tomto uspořádání komplikované [9, 18].



Obrázek 9. Modul Top-view a názorný pohled kamerou při horním pohledu

6.2.1 Specifika metody Top-view

Metoda je z principu použitelná pro relativně malé kontaktní úhly smáčení (kapaliny by měly daný povrch smáčet). Výrobce udává měřicí rozsah od (3,5-75°). Metoda jinak nemá žádná větší omezení, avšak je zde spousta prostoru pro nesprávné měření.

Faktory, které výrazně ovlivňují výsledný naměřený úhel:

- Je nezbytné zapsat do softwaru správný objem kapky.
- Přiblížení kamery a nastavení měřítka přiblížení v softwaru.
- Vzdálenosti měřeného vzorku od objektivu s LED diodami
- Kvalita obrazu – je vhodné použít uživatelsky definovanou oblast zájmu (ROI)
- Proces depozice kapky na povrch (deformace)

Metoda je tedy značně specifická, hlavním omezením je rozsah měřitelných kontaktních úhlů smáčení (a obsluha musí vědět, že naměřený kontaktní úhel bude v tomto rozsahu). K výhodám metody patří vyšší přesnost u malých kontaktních úhlů (ve srovnání s metodou sedící kapky) a možnost měřit na velkých vzorcích, případně v dutinách.

6.3 Povrchová úprava plazmatem

Pro porovnávání metody sedící kapky s metodou Top-view bylo zapotřebí zvýšit povrchovou energii vzorků a snížit tak kontaktní úhly smáčení kapalin, jelikož modul Top-view je schopen měřit pouze do kontaktního úhlu 75°. K tomu je plazmatická úprava ideální, jelikož zvyšuje povrchovou energii. Připravený očištěný vzorek byl umístěn do reaktoru, poté byl spuštěn požadovaný proces. U reaktoru se nastavuje doba plazmování, průtok plynu v komoře. V našem případě byly použity časy 1, 3 a 5 minut, ostatní parametry byly konstantní (průtok vzduchu 5 scm; výkon 100 W, vrácený výkon 10 %).

Jelikož úprava plazmou není stálá a s časem dochází k tzv. stárnutí povrchu, nebyla prodleva mezi úpravou a měřením delší než půl hodiny.

Lze očekávat, že plazma bude mít různý vliv na změnu povrchové energie u polárních a nepolárních polymerů.[11-15, 20].



Obrázek 10. Radiofrekvenční plazmatický reaktor s kapacitním buzením, Diener Femto, 13,56 MHz

6.3.1 Ukázka působení plazmatu na povrch PE



Obrázek 11. Neupravený PE (z leva: voda; diidomethan; ethylen glykol; glycerol)



Obrázek 12. Vzorek plazmovaný 3 (z leva: voda; diidom.; ethylen glykol; glycerol)

Ve všech případech je kontaktní úhel smáčení nižší na plazmovaném povrchu, tj. při působení plazmatu na povrch polymeru (samozřejmě za požití plynu obsahujícího kyslík) dochází k zvýšení povrchové energie materiálu.

7 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

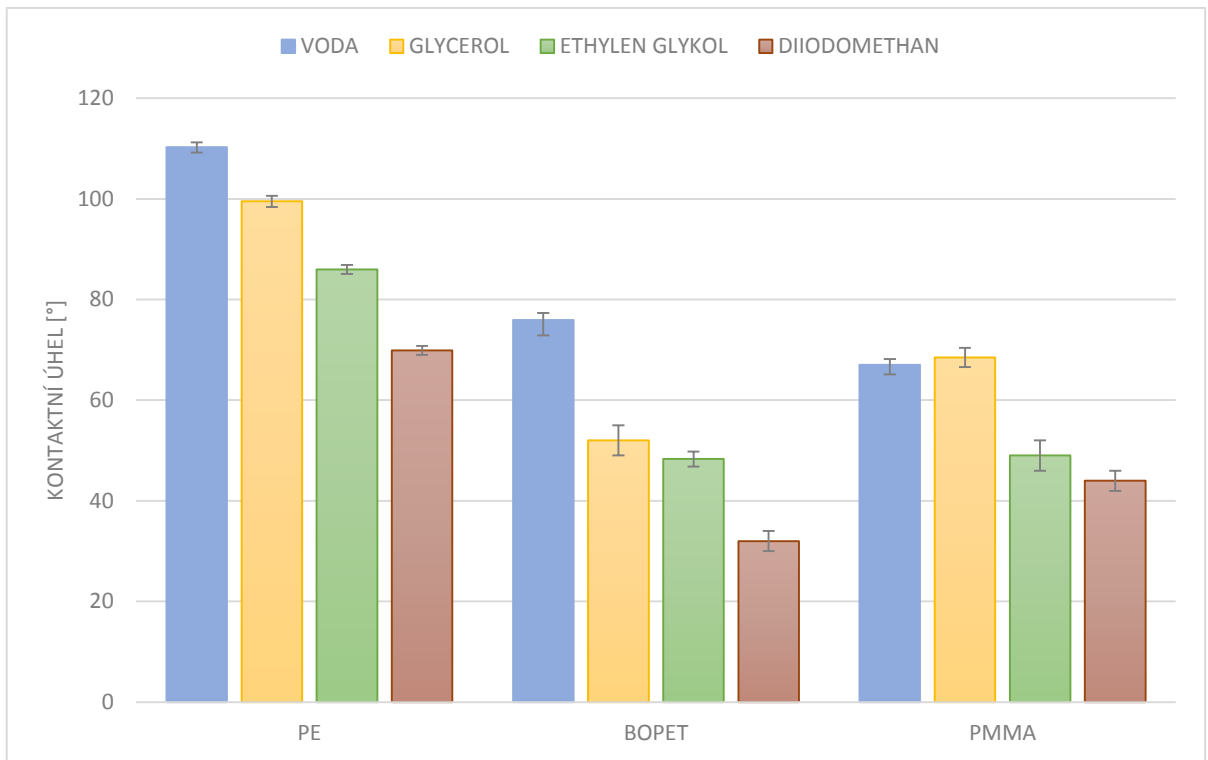
Z dat naměřených pomocí softwaru Krüss Advance byly pro přehlednost sestaveny tabulky. Hodnoty kontaktních úhlů jsou průměry z 10 měření. Povrchová energie pomocí OWRK je vypočítána s odchylkou pouze v případě, kdy jsou použity čtyři kapaliny, jelikož software pro dvě kapaliny odchylku nepočítá. Je nutné provést více měření, ty poté zprůměrovat a vypočítat směrodatnou odchylku průměru. Výchozí vzorky byly měřeny pomocí 4 kapalin, vzorky plazmované pomocí 2 kapalin.

7.1 Naměřená data pro neupravené vzorky – sedící kapka

A. Měření 4 kapalinami

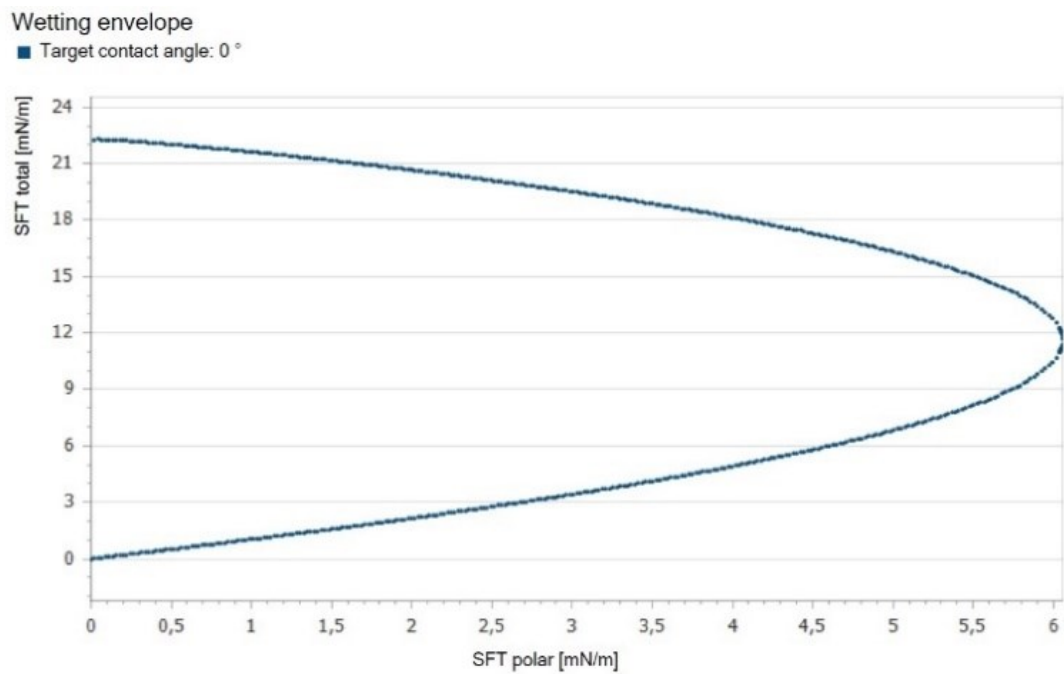
<u>Kontaktní úhel</u>	PE	BOPET	PMMA
Voda	$(110,3 \pm 0,9)^\circ$	$(75,9 \pm 1,4)^\circ$	$(67,0 \pm 1,2)^\circ$
Glycerol	$(99,5 \pm 1,1)^\circ$	$(52 \pm 3)^\circ$	$(68,5 \pm 1,9)^\circ$
Ethylen glykol	$(86,0 \pm 0,9)^\circ$	$(48,3 \pm 1,5)^\circ$	$(49 \pm 3)^\circ$
Diiodomethane	$(69,9 \pm 0,9)^\circ$	$(32 \pm 2)^\circ$	$(44 \pm 2)^\circ$
<u>Povrchová energie</u> OWRK	$(22 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(46 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(42 \pm 12) \text{ mJ/m}^2$
Disperzní složka	$(22 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(43 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(35 \pm 7) \text{ mJ/m}^2$
Polární složka	$(0,04 \pm 0,13) \text{ mJ/m}^2$	$(3,2 \pm 1,5) \text{ mJ/m}^2$	$(8 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$
EoS (pro všechny kapaliny)	$(20 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(40 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(38 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$
EoS (pro vodu)	$(16,9 \pm 0,9) \text{ mJ/m}^2$	$(38,0 \pm 1,4) \text{ mJ/m}^2$	$(43,6 \pm 1,2) \text{ mJ/m}^2$

Tabulka 3. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro čisté vzorky (4 použité kapaliny)

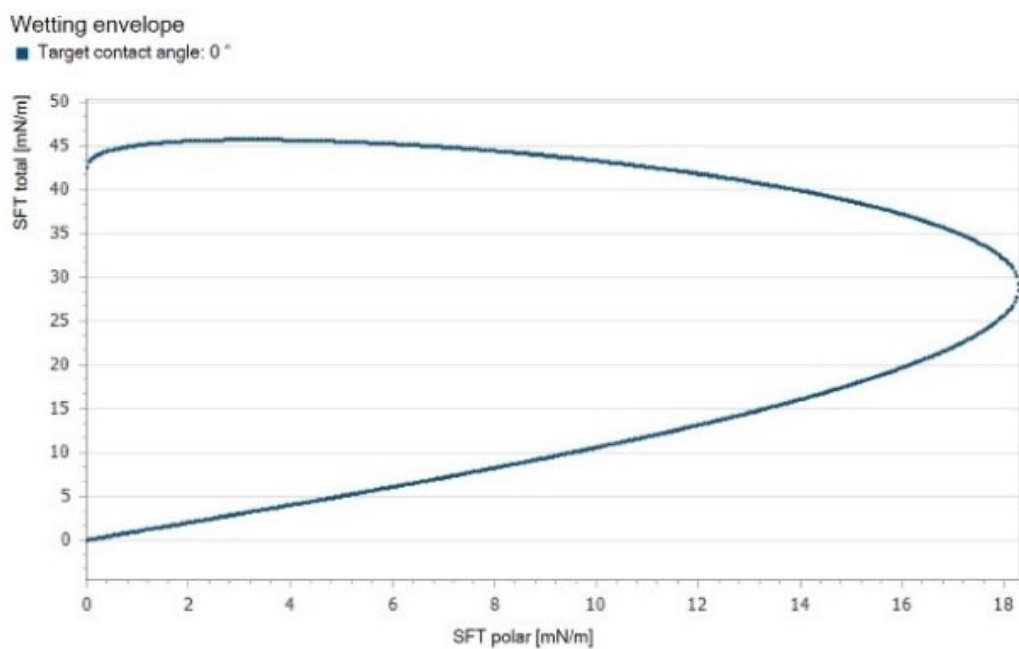


Graf 1. Naměřené kontaktní úhly 4 kapalin pro všechny měřené materiály

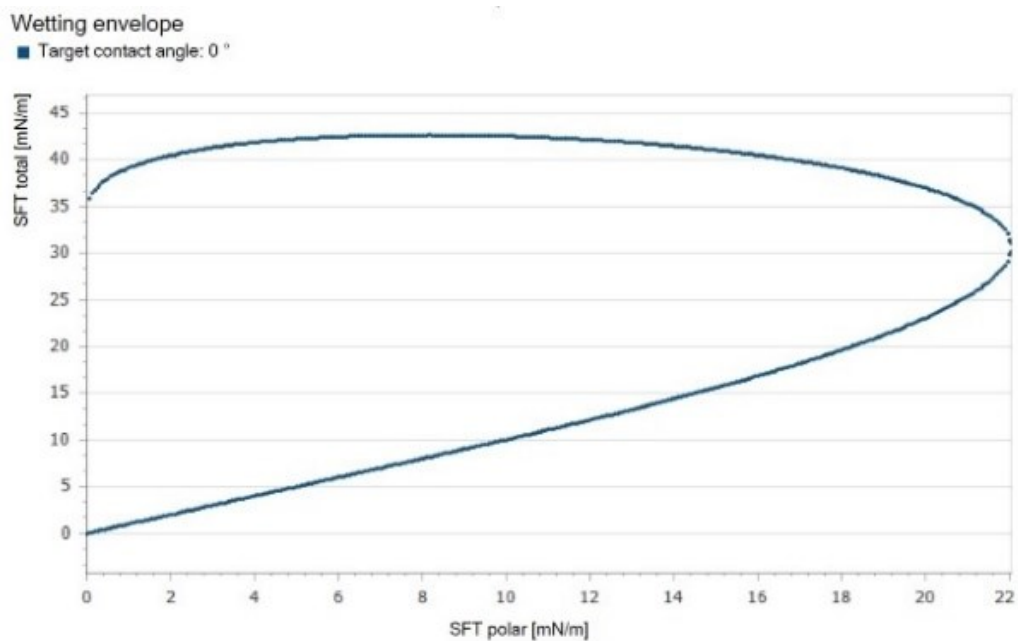
Smáčecí obálky materiálů:



Graf 2. Smáčecí obálka PE



Graf 3. Smáčecí obálka BOPET



Graf 4. Smáčecí obálka PMMA

B. Měření 2 kapalinami

<u>Kontaktní úhel</u>	PE	BOPET	PMMA
Voda	$(111,1 \pm 1,6)^\circ$	$(81 \pm 3)^\circ$	$(59,9 \pm 1,0)^\circ$
Diiodo-methan	$(68,5 \pm 0,9)^\circ$	$(41,1 \pm 1,8)^\circ$	$(36,5 \pm 0,6)^\circ$
<u>Povrchová energie</u> OWRK	$(23,8 \pm 1,8) \text{ mJ/m}^2$	$(45 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(54 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$
Disperzní složka	$(23,7 \pm 0,5) \text{ mJ/m}^2$	$(37 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(41,3 \pm 1,1) \text{ mJ/m}^2$
Polární složka	$(0,01 \pm 0,02) \text{ mJ/m}^2$	$(6,0 \pm 0,4) \text{ mJ/m}^2$	$(13,0 \pm 0,5) \text{ mJ/m}^2$
EoS (pro průměr všechny kapaliny)	$(21,9 \pm 0,6) \text{ mJ/m}^2$	$(33,02 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(45 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$
EoS (pro vodu)	$(16,5 \pm 0,9) \text{ mJ/m}^2$	$(38,0 \pm 1,4) \text{ mJ/m}^2$	$(47,9 \pm 1,2) \text{ mJ/m}^2$

Tabulka 4. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro čisté vzorky (2 použité kapaliny)

C. Hystereze

<u>Kontaktní úhel</u>	PE	BOPET	PMMA
Postupující voda	$(108 \pm 6)^\circ$	$(78 \pm 3)^\circ$	$(78,2 \pm 0,4)^\circ$
Ustupující voda	$(96 \pm 2)^\circ$	$(52,2 \pm 1,6)^\circ$	$(35,6 \pm 0,5)^\circ$
HYSTEREZE VODA	$(12 \pm 4)^\circ$	$(26 \pm 2)^\circ$	$(42,6 \pm 0,4)^\circ$
Postup. diiodom.	$(73,1 \pm 1,6)^\circ$	$(20 \pm 3)^\circ$	$(42,3 \pm 1,3)^\circ$
Ustup. diiodom.	$(53 \pm 5)^\circ$	$(10 \pm 2)^\circ$	$(14,2 \pm 0,3)^\circ$
HYSTEREZE DIIDOMETHAN	$(20,2 \pm 2)^\circ$	$(10,5 \pm 2)^\circ$	$(28,2 \pm 0,9)^\circ$

Tabulka 5. Průměrné kontaktní úhly a hystereze neupravených materiálů

7.2 Naměřená data pro plazmaticky upravené vzorky

A. Sedící kapka (SK) pro doby plazmování 1, 3 a 5 minut

1 minuta	PE	BOPET	PMMA
<u>Kontaktní úhel</u>			
Voda	$(80 \pm 2)^\circ$	$(30,8 \pm 1,4)^\circ$	$(50,6 \pm 1,1)^\circ$
Diiodomethan	$(66 \pm 2)^\circ$	$(29 \pm 3)^\circ$	$(39,1 \pm 1,0)^\circ$
<u>Povrchová energie</u>			
OWRK	$(33 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$	$(73 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(59 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$
Disperzní složka	$(23 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(45 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$	$(40,1 \pm 1,7) \text{ mJ/m}^2$
Polární složka	$(9,05 \pm 0,10) \text{ mJ/m}^2$	$(27,7 \pm 0,8) \text{ mJ/m}^2$	$(18,8 \pm 0,3) \text{ mJ/m}^2$
EoS (voda)	$(35 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(64 \pm 6) \text{ mJ/m}^2$	$(53 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$

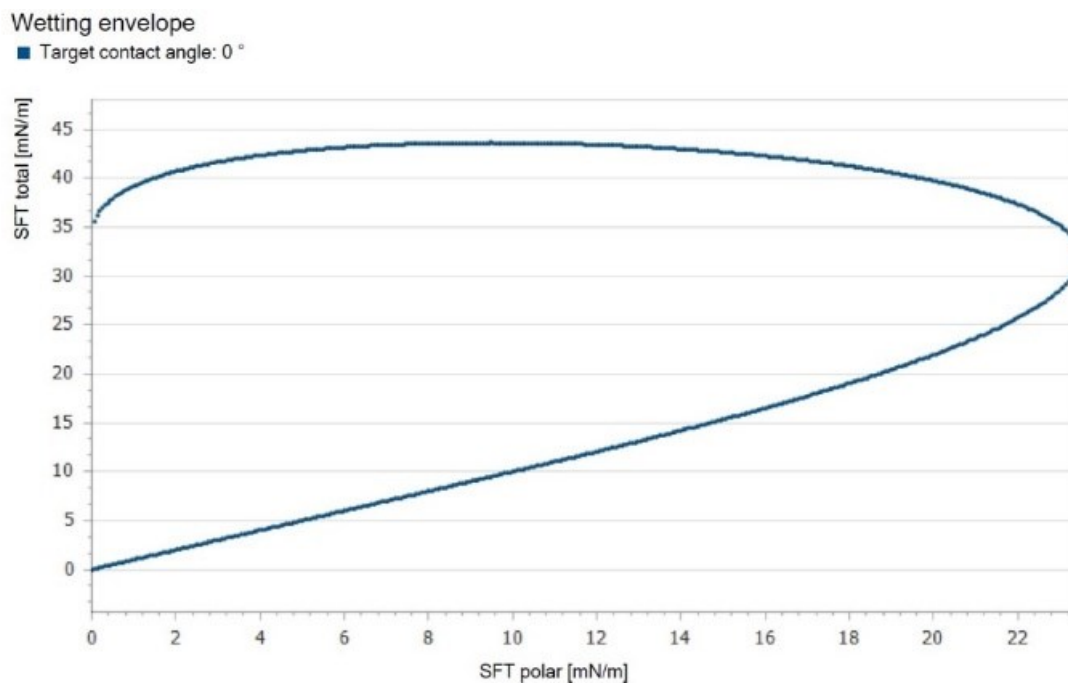
Tabulka 6. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 1 minutu plazmované vzorky (SK)

1 minuta	PE	BOPET	PMMA
<u>Kontaktní úhel</u>			
Postupující voda	$(108 \pm 6)^\circ$	$(78 \pm 3)^\circ$	$(42,1 \pm 1,4)^\circ$
Ustupující voda	$(96 \pm 2)^\circ$	$(52,2 \pm 1,6)^\circ$	$(21 \pm 5)^\circ$
HYSTEREZE	$(12 \pm 5)^\circ$	$(26 \pm 3)^\circ$	$(21 \pm 5)^\circ$
VODA			
Postup. diiodom.	$(73,1 \pm 1,6)^\circ$	$(20 \pm 3)^\circ$	$(33,8 \pm 1,2)^\circ$
Ustup. diiodom.	$(53 \pm 5)^\circ$	$(9,8 \pm 1,9)^\circ$	$(14 \pm 2)^\circ$
HYSTEREZE	$(20 \pm 4)^\circ$	$(11 \pm 3)^\circ$	$(20 \pm 2)^\circ$
DIODOM.			

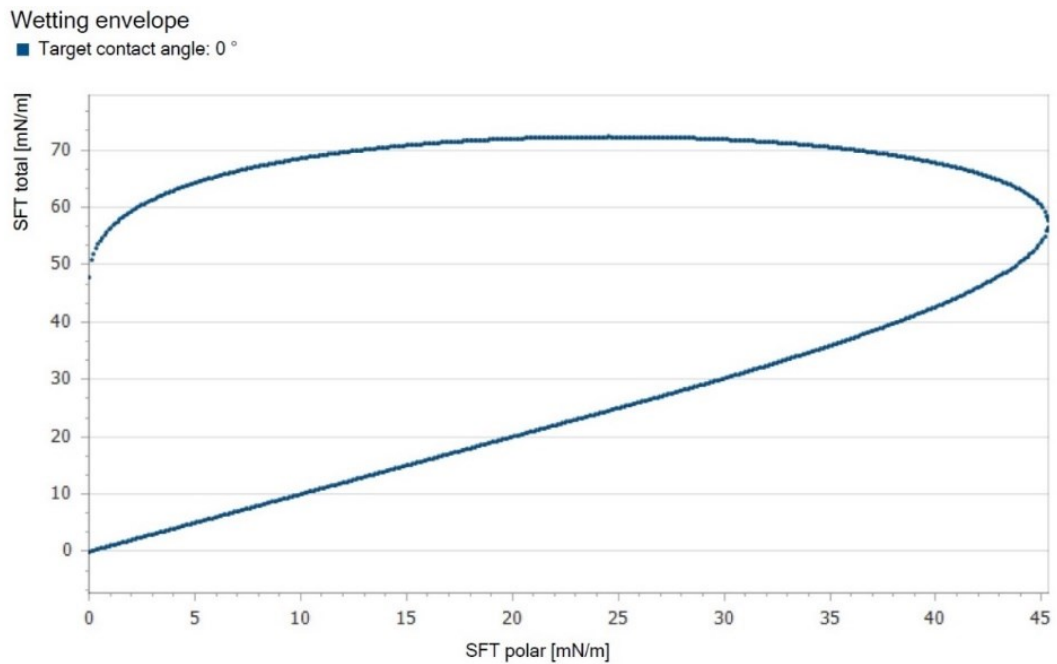
Tabulka 7. Průměrné kontaktní úhly a hystereze 1 minutu plazmovaných mater.

3 minuty	PE	BOPET	PMMA
<u>Kontaktní úhel</u>			
Voda	$(71 \pm 7)^\circ$	$(34 \pm 4)^\circ$	$(53,0 \pm 0,6)^\circ$
Diiodo-methan	$(50 \pm 2)^\circ$	$(20 \pm 5)^\circ$	$(38,9 \pm 1,9)^\circ$
<u>Povrchová energie</u>			
OWRK	$(44 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(72 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(58 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$
Disperzní složka	$(34 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(48 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(40 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$
Polární složka	$(9,5 \pm 0,9) \text{ mJ/m}^2$	$(25 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$	$(17,4 \pm 1,5) \text{ mJ/m}^2$
EoS (voda)	$(41 \pm 7) \text{ mJ/m}^2$	$(65 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(54,3 \pm 0,8) \text{ mJ/m}^2$

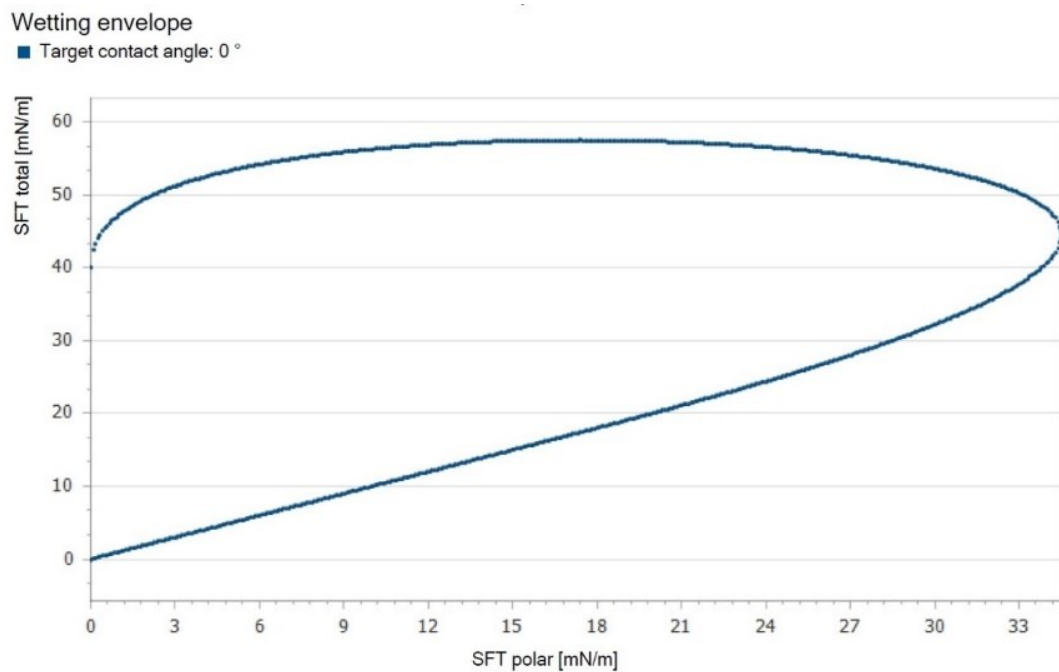
Tabulka 8. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 3 minuty plazmované vzorky (SK)



Graf 5. Smáčecí obálka PE po 3 minutách plazmování



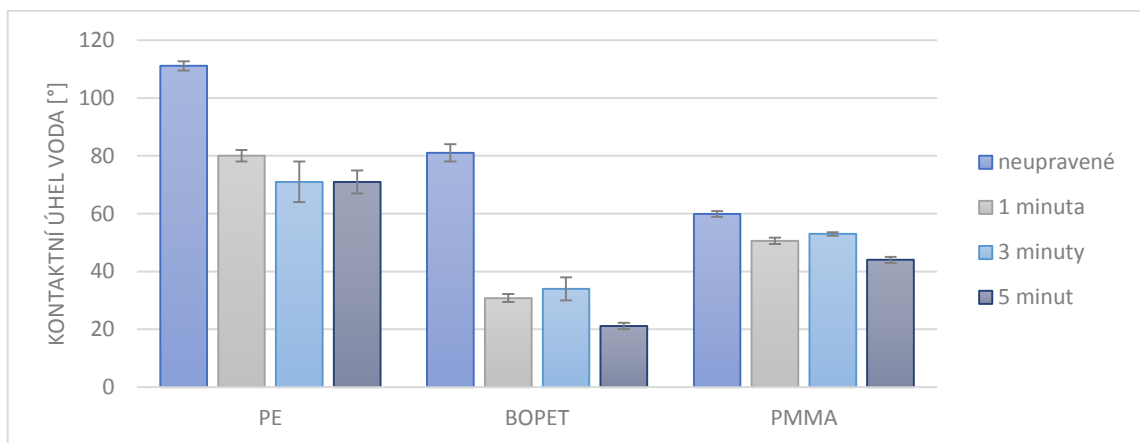
Graf 6. Smáčecí obálka BOPET po 3 minutách plazmování



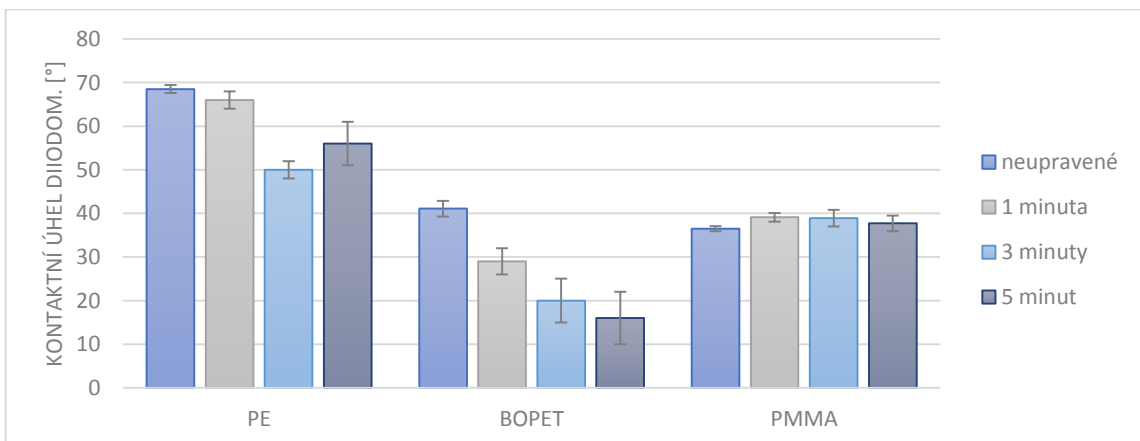
Graf 7. Smáčecí obálka PMMA po 3 minutách plazmování

5 minut	PE	BOPET	PMMA
<u>Kontaktní úhel</u>			
Voda	$(71 \pm 4)^\circ$	$(21,1 \pm 1,1)^\circ$	$(44 \pm 1,0)^\circ$
Diiodomethan	$(56 \pm 5)^\circ$	$(16 \pm 6)^\circ$	$(37,7 \pm 1,8)^\circ$
<u>Povrchová energie</u>			
OWRK	$(41 \pm 8) \text{ mJ/m}^2$	$(78 \pm 7) \text{ mJ/m}^2$	$(63 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$
Disperzní složka	$(31 \pm 8) \text{ mJ/m}^2$	$(49 \pm 7) \text{ mJ/m}^2$	$(41 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$
Polární složka	$(10,7 \pm 1,8) \text{ mJ/m}^2$	$(29 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$	$(22,1 \pm 1,3) \text{ mJ/m}^2$
EoS (voda)	$(41 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(68,3 \pm 1,1) \text{ mJ/m}^2$	$(57 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$

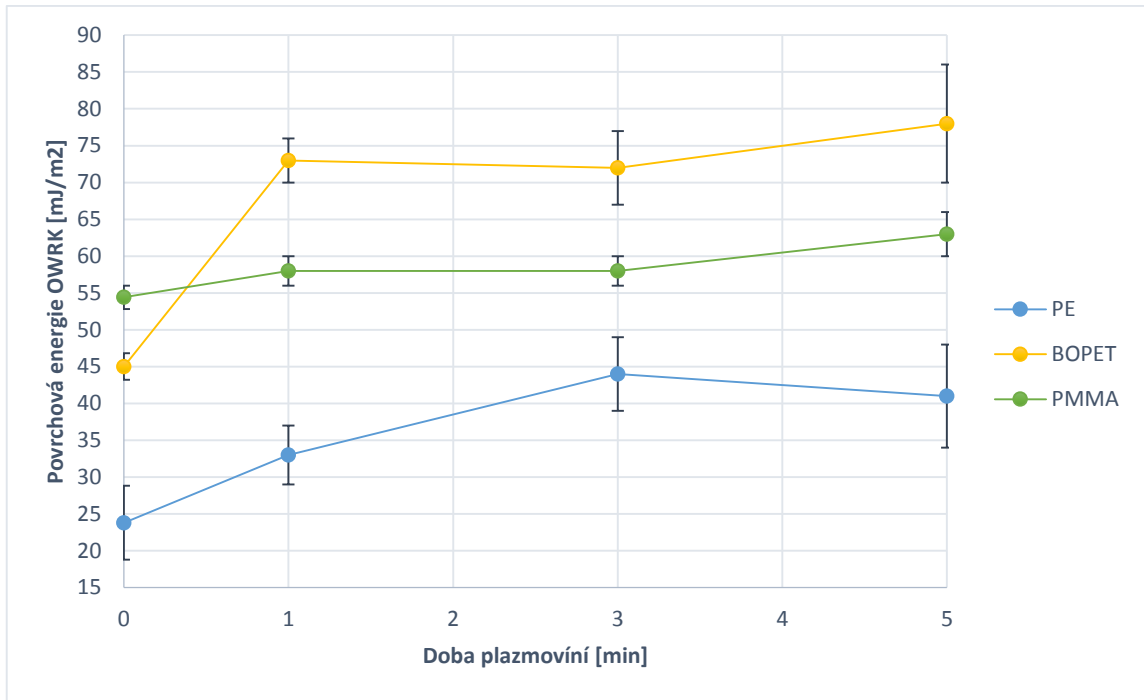
Tabulka 9. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 5 minut plazmované vzorky (SK)



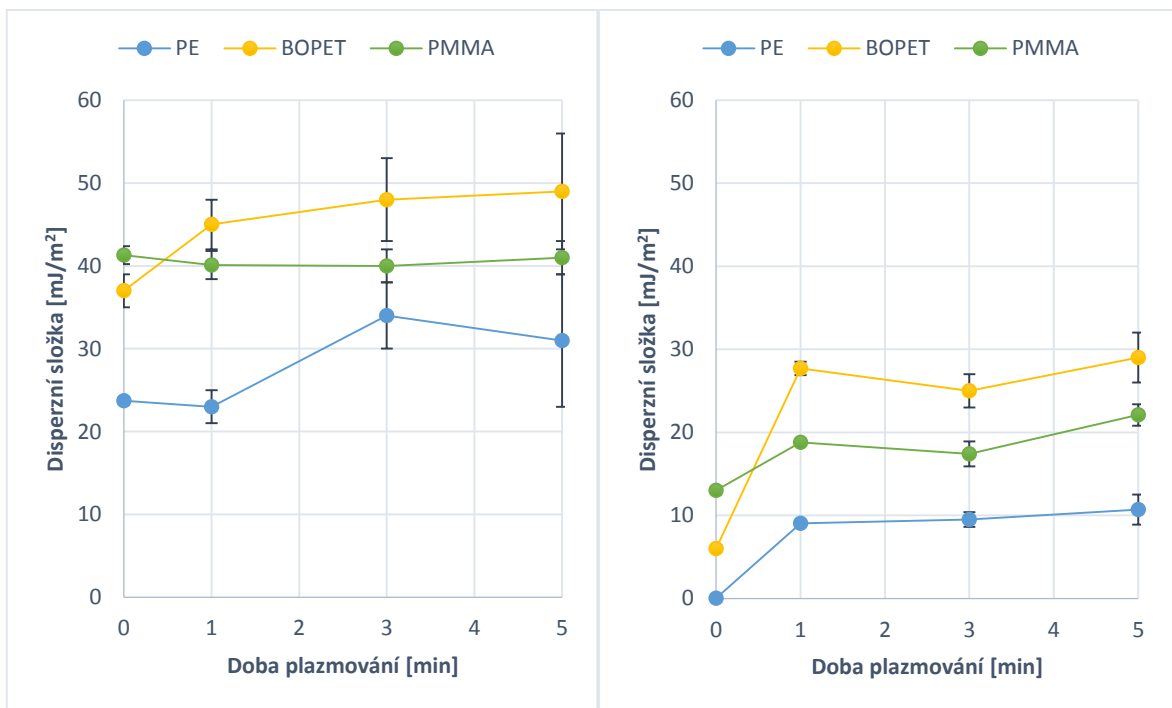
Graf 8. Velikosti kontaktních úhlů vody podle úpravy plazmatem



Graf 9. Velikosti kontaktních úhlů diiodomethanu podle úpravy plazmatem



Graf 10. Povrchová energie OWRK v závislosti na úpravě plazmatem



Graf 11. Disperzní složka OWRK (vlevo) v závislosti na úpravě plazmatem

Graf 12. Polární složka OWRK (vpravo) v závislosti na úpravě plazmatem

B. Top-view (TV) pro doby plazmování 1, 3 a 5 minut

Jelikož je PE je vodou nesmáčivý, pro omezený rozsah měřitelných úhlů metodou Top-view, touto metodou měřen nebyl.

1 minuta		
<u>Kontaktní úhel</u>	BOPET	PMMA
<u>Povrchová energie</u>		
Voda (TV)	$(37,1 \pm 1,9)^\circ$	$(57 \pm 4)^\circ$
EoS (TV voda)	$(60,9 \pm 1,2) \text{ mJ/m}^2$	$(49,4 \pm 1,5) \text{ mJ/m}^2$
Voda (SK)	$(30,8 \pm 1,4)^\circ$	$(50,6 \pm 1,1)^\circ$
EoS (SK voda)	$(65 \pm 6) \text{ mJ/m}^2$	$(53 \pm 3) \text{ mJ/m}^2$

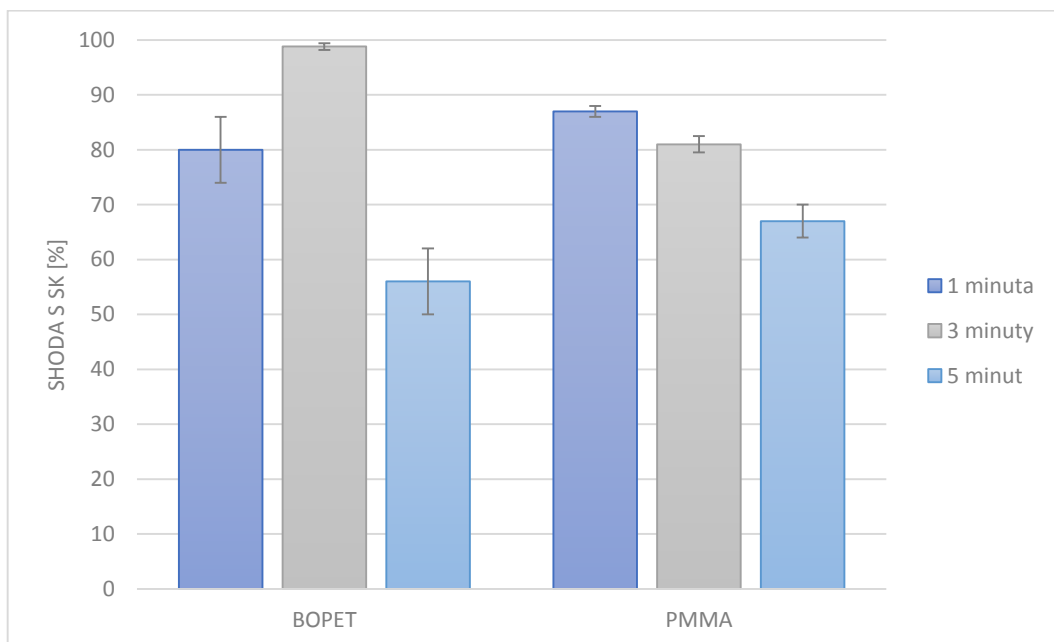
Tabulka 10. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 1 minutu plazmované vzorky (TV/SK)

3 minuty		
<u>Kontaktní úhel</u>	BOPET	PMMA
<u>Povrchová energie</u>		
Voda (TV)	$(34,4 \pm 1,5)^\circ$	$(63 \pm 4)^\circ$
EoS (TV voda)	$(62,3 \pm 0,5) \text{ mJ/m}^2$	$(45,8 \pm 0,7) \text{ mJ/m}^2$
Voda (SK)	$(34 \pm 5)^\circ$	$(53,0 \pm 0,6)^\circ$
EoS (SK voda)	$(65 \pm 4) \text{ mJ/m}^2$	$(54,3 \pm 0,8) \text{ mJ/m}^2$

Tabulka 11. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 3 minuty plazmované vzorky (TV/SK)

5 minut		
<u>Kontaktní úhel</u>	BOPET	PMMA
<u>Povrchová energie</u>		
Voda (TV)	$(37 \pm 3)^\circ$	$65,19 \pm 4$
EoS (TV voda)	$(60,8 \pm 1,5) \text{ mJ/m}^2$	$(44,7 \pm 1,7) \text{ mJ/m}^2$
Voda (SK)	$(21,1 \pm 1,1)^\circ$	$(44 \pm 1,0)^\circ$
EoS (SK voda)	$(41 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$	$(68,3 \pm 1,1) \text{ mJ/m}^2$

Tabulka 12. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 5 minut plazmované vzorky (TV/SK)



Graf 13. Procentuální shoda naměřených úhlů Top-view se sedící kapkou

7.3 DISKUZE

V experimentální části práce byly hodnoceny povrchové vlastnosti a jejich modifikace u tří polymerních vzorků, konkrétně PE, BOPET a PMMA.

Technické plasty jsou známy svou nízkou povrchovou energií, která někdy působí těžkosti při jejich potiskování a lepení, to platí samozřejmě zejména pro nepolární materiály. U testovaných vzorků byl hodnocen vliv nízkoteplotního plazmatu vzduchu na změnu povrchové energie. Povrchová energie není přímo měřitelná veličina, u makroskopických vzorků se často vyhodnocuje z hodnoty kontaktního úhlu smáčení. Záleží pak na způsobu stanovení kontaktního úhlu i na použitém matematickém modelu pro převod kontaktního úhlu smáčení na povrchovou energii.

Výchozí materiály se jeví jako spíše málo smáčivé, s kontaktním úhlem vody pro PE ($110,3 \pm 0,9$)°, BOPET ($75,9 \pm 1,4$)° a PMMA ($67,0 \pm 1,2$)°, což odpovídá povrchové energii (dle modelu OWRK při měření se 4 kapalinami) PE (22 ± 2) mJ/m², BOPET (46 ± 5) mJ/m² a PMMA (42 ± 12) mJ/m². Polární složka povrchové energie u PE byla téměř nulová. Hodnoty stanovené ze stejných kontaktních úhlů metodou EoS pro různé kombinace kapalin v podstatě odpovídají těm zde uvedeným, viz Tabulka 3, v souladu se zjištěnými skutečnostmi jsou i smáčecí obálky materiálů.

Hodnoty povrchové energie při měření pomocí dvou kapalin (voda, diiodomethan) se výrazněji odlišují pouze v případě PMMA, viz Tabulka 4. Hystereze kontaktního úhlu smáčení pro vodu se pohybuje od 12 ° (PE) do cca 43 ° (PMMA). Uvádí se, že hodnota hystereze kontaktního úhlu smáčení odráží nehomogenitu povrchu materiálu, zde by se mohlo jednat o vliv polárních skupin u PMMA.

Plazmaticky upravené vzorky již vykazují podstatně větší povrchovou energii, která povětšinou roste s dobou expozice plazmatu. Ne vždy ale nutně musí delší doba plazmování znamenat větší povrchovou energii – může dojít k plazmatickému odleptání již vytvořené polární vrstvičky a obnažení původního polymeru, tím pádem pak k dočasnému snížení povrchové energie (do dalšího plazmování), Graf 8 a 9. Trendu zvýšení povrchové energie odpovídá i zvětšená plocha smáčecích obálek, grafy 5 – 7. Poměrně zajímavý je fakt, že hodnoty povrchové energie vypočtené metodou OWRK pro vodu a diiodomethan vcelku odpovídají hodnotám vypočteným metodou EoS pro vodu.

Poslední kapitola experimentální části je věnována metodě Top-view. Při ní je kontaktní úhel stanovován z odrazu dvou bodových zdrojů světla na deponované kapce (při půdorysném pohledu na kapku). Tato metoda má být obzvláště vhodná a přesná pro malé hodnoty kontaktních úhlů – což je často případ plazmovaných povrchů, kdy často nepřichází v úvahu měření s jinou kapalinou než vodou, díky její relativně vysoké hodnotě povrchového napětí. V tabulkách 10 – 12 je uvedeno srovnání hodnot kontaktních úhlů vody zjištěných na plazmovaných površích metodou sedící kapky a Top-view. PE byl i po plazmatické úpravě poměrně nesmáčivý a hodnota kontaktního úhlu smáčení vody byla mimo měřicí rozsah metody Top-view. Velmi dobré shody bylo dosaženo u materiálu BOPET, plazmovaného po dobu 3 minut, rozdíl zde činil okolo 3 %. Ve většině ostatních případů byla shoda výsledků okolo 80 %, s výjimkou BOPET plazmovaného po dobu 5 minut, kde byla shoda pouze 55 %. U této metody je ovšem třeba dopředu odhadnout, jaká bude hodnota kontaktního úhlu, lépe řečeno, jestli bude povrch smáčivý – lze měřit kontaktní úhly pouze v rozmezí 0 – 75 °. Oproti sedící kapce je metoda méně univerzální, lze ji doporučit pro opravdu silně hydrofilní povrchy, kde se projeví její silné stránky a větší přesnost – v rozmezí (3,5 – 23) ° uvádí výrobce přesnost 0,1 ° (což se ovšem s ohledem na praktické zkušenosti zdá mírně nadnesené).

ZÁVĚR

Bakalářská práce se věnuje povrchovým vlastnostem polymerních materiálů a zejména způsobům stanovení jejich povrchové energie. Problematika povrchové energie je zejména v průmyslové sféře velmi diskutovaná, vzhledem k dopadům nevhodných povrchových vlastností substrátů na procesy jako je lepení, potiskování a nánosování. V průmyslu s oblibou používané metody, často fixy nebo inkousty, však ne vždy poskytují o povrchových vlastnostech kompletní informaci. Přesnější mohou být v práci diskutované postupy založené na hodnocení kontaktních úhlů smáčení.

V praktické části byly studovány vzorky PE (ParafilmTM), BOPET (TENOLAN[®]) a PMMA (PLEXIGLAS[®]). Výchozí vzorky materiálů vykazovaly následující hodnoty povrchové energie (podle modelu OWRK pro vodu, ethylenglykol, glycerol a diiodomethan): neupravený PE $\gamma_n = (22 \pm 2) \text{ mJ/m}^2$, BOPET $\gamma_n = (46 \pm 5) \text{ mJ/m}^2$ a PMMA $\gamma_n = (42 \pm 12) \text{ mJ/m}^2$. Potvrdilo se, že PE je nepolární materiál, s téměř nulovou polární složkou povrchové energie. Metodou EoS pro vodu byly vypočteno PE $\gamma_n = (16,9 \pm 0,9) \text{ mJ/m}^2$, BOPET $\gamma_n = (38,0 \pm 1,4) \text{ mJ/m}^2$ a PMMA $\gamma_n = (43,6 \pm 1,2) \text{ mJ/m}^2$. V případě, kdy není nezbytně nutné určit polární složku povrchové energie se tedy jeví jako dostačující stanovit povrchovou energii metodou EoS pro jednu kapalinu.

Plazmaticky upravené vzorky vykazují dle očekávání výrazný nárůst povrchové energie, PE až o 100 % oproti výchozímu stavu. Hystereze kontaktního úhlu smáčení byla u plazmovaných vzorků PE a BOPET téměř shodná s hodnotou u výchozích materiálů, u PMMA dokonce nižší. Teoreticky by měla být hystereze u plazmaticky upravených materiálů vyšší, protože reflektuje míru nehomogenity (i chemické) povrchu. Zde by tedy pravděpodobně bylo vhodnější použít např. Wilhelmyho destička.

Měření kontaktních úhlů smáčení metodu Top-view ukázalo, že tento postup může být velmi vhodný pro silně hydrofilní vzorky (kde se projeví jeho vyšší přesnost oproti metodě sedící kapky) a pro měření v dutinách (kde je hodnocení sedící kapky nemožné). Na druhou stranu je nutno brát na zřetel jistá omezení, jako např. omezený měřicí rozsah. Ve většině případů bylo u plazmaticky upravených vzorků dosaženo dobré shody mezi metodami Top-view a sedící kapka.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Israelachvili J. N.: Intermolecular and Surface Forces; Oxford; UK; Elsevier 2011; ISBN: 978-0-12-391927-4
- [2] Stoklasa K.: Makromolekulární chemie I.; Zlín; 2005
- [3] Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good, R.J.: Interfacial lifshitz-van der waals and polar interactions in macroscopic systems; Chemical Reviews 1988; 88; 927-941.
- [4] Pashley, R. a M. Karaman: Applied colloid and surface chemistry; Hoboken; N.J.; Wiley; 2004; ISBN 0470868821.
- [5] Hiemenz, P.C., Rajagopalan R.: Principles of colloid and surface chemistry; third edition; revised and expanded; Taylor & Francis; 1997
- [6] Kontogeorgis, G.M., Kiil S.: Introduction to applied colloid and surface chemistry; Wiley; 2016
- [7] Butt, H.–J., Kappl M.: Surface and interfacial forces; Weinheim: Wiley-VCH; 2010; Physics textbook. ISBN 978-3-527-40849-8.
- [8] Krásný I.: Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů; diplomová práce; UTB Zlín; 2010
- [9] Krüss GmbH: Krüss technical note; 2007
- [10] Owens D. K., Wendt R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers; Journal of Applied Polymer Science; b.r., **13**(8), 1741-1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815. ISSN 00218995.
- [11] M. Zenkiewicz: Influence of individual energy of discharges on the wettability of polyolefine filled foil; Polymers 50 (2005) 429-435
- [12] Zenkiewicz M.: Comparative study on the surface free energy of a solid calculated with different methods; Polymer Testing 26 (2007) 14-19
- [13] Berry G.C., Matyjaszewski K.: Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science; University of Wisconsin; Madison; USA; Elsevier 2004; p. 815-885

- [14] Strobel M., Lyons C.S.: An Essay on Contact Angle Measurements; Plasma Processes and Polymers; 2011; **8**(1): p. 8-13.
- [15] Smolka P.: Plazmochemie; učební texty; FT, UTB ve Zlíně; 2015
- [16] Slepicka, P. et al.: Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers; Express Polymer Letters; 2013; **7**(6): p. 535-545.
- [17] Zhao, Y. et al.: Effect of washing on surface free energy of polystyrene plate treated by RF atmospheric pressure plasma; Polymer Testing; 2006; **25**(3): p. 327-332.
- [18] Golob G., et al.: Surface Free Energy Modification of Crude Rubber Using Oxygen Plasma and UV Laser Treatment; Polymers & Polymer Composites; 2013. **21**(1): p. 51-53.
- [19] Sigma Aldrich®: <https://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>
- [20] https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

F	Síla [N]
l	Délka [m]
γ	Povrchové napětí [mN/m]
W	Práce [J]
Δx	Zvětšení povrchu [m ²]
ΔE_S	Plocha nově vytvořeného povrchu [m ²]
F_C	Celková Helmholtzova volná energie systému [J]
N	Počet atomů [1]
F_A	Helmholtzova volná energie na 1 atom [J]
A	Plocha [m ²]
F_S	Helmholtzova volná energie na jednotku plochy povrchu [J]
S	Entropie [J/K]
T	Teplota [K]
P	Tlak [Pa]
V	Objem [m ³]
μ	Chemický potenciál
W_C	Energie potřebná k rozdělení pevné látky [J]
γ	Povrchová energie [mJ/m ²]
γ_{sg}	Mezifázová energie pevná látka-plyn [mN/m]; [mJ/m ²]
γ_{sl}	Mezifázová energie pevná látka-kapalina [mN/m]; [mJ/m ²]
γ_{lg}	Mezifázová energie kapalina-plyn [mN/m]; [mJ/m ²]
Θ	Kontaktní úhel smáčení [°]
γ_{crit}	Kritické povrchové napětí [mN/m]
γ_l	Povrchové napětí kapaliny [mN/m]
γ_s	Povrchová energie pevné látky [mJ/m ²]
γ^{LW}	Lifshitz – van der Waalsova mezipovrchové napětí [mN/m]

γ^C	Coulombická složka [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^I	Indukční složka [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^D	Disperzní složka [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^H	Vodíkové můstky [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^{AB}	Interakce kyselin a zásad [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^N	Nedisperzní [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^d	Disperzní složka povrchového napětí [mN/m]; [mJ/m ²]
γ^p	Polární složka povrchového napětí [mN/m]; [mJ/m ²]
Φ	Interakční parametr [1]
E_{st}	Střední kinetická energie [J]
k	Boltzmanova konstanta [$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K]
λ_D	Debyeova délka [m]
ϵ_0	Permitivita vákua [$8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m]
n	Hustota nabitých částic [mol/m ³]
e	Náboj elektronu [$1,6 \cdot 10^{-19}$ C]
N_D	Plazmatický parametr [1]
n_i	Hustota ionizovaných částic [mol/m ³]
n_n	Celková hustota částic [mol/m ³]
U_i	Ionizační energie [kJ/mol]
ω	Frekvence přirozených oscilací částic plynu [Hz]
τ	Střední doba mezi srážkami [s]
SK	Sedící kapka
TV	Top-view (horní pohled)
γ_n	Povrchová energie neupravených vzorků

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Zjednodušené schéma přitažlivých sil uvnitř kapaliny a v povrchové vrstvě na rozhraní kapalina/plyn	15
Obrázek 2. Fázová rozhraní	19
Obrázek 3. Smáčivost materiálu PP: vlevo voda (nesmáčí), vpravo diido-methan (smáčí)	20
Obrázek 4. Grafické znázornění Zismannovy teorie	22
Obrázek 5. Grafické znázornění teorie OWRK	24
Obrázek 6. Příklad smáčecí obálky u PE fólie	24
Obrázek 7. Přístroj Krüss DSA30 (Krüss GmbH)	33
Obrázek 8. Názorná ukázka měření hystereze kontaktního úhlu smáčení (Diidomethan na neupraveném PE)	34
Obrázek 9. Modul Top-view a názorný pohled kamerou při horním pohledu	35
Obrázek 10. Radiofrekvenční plazmatický reaktor s kapacitním buzením, Diener Femto, 13,56 MHz	37
Obrázek 11. Neupravený PE (z leva: voda; diidomethan; ethylen glykol; glycerol)	37
Obrázek 12. Vzorek plazmovaný 3 (z leva: voda; diidom.; ethylen glykol; glycerol)	37

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Závislost povrchového napětí vody na teplotě	16
Tabulka 2. Hodnoty povrchového napětí použitých kapalin [20]	32
Tabulka 3. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro čisté vzorky (4 použité kapaliny).....	38
Tabulka 4. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro čisté vzorky (2 použité kapaliny).....	41
Tabulka 5. Průměrné kontaktní úhly a hystereze neupravených materiálů	41
Tabulka 6. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 1 minutu plazmované vzorky (SK)	42
Tabulka 7. Průměrné kontaktní úhly a hystereze 1 minutu plazmovaných mater.....	42
Tabulka 8. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 3 minuty plazmované vzorky (SK)	43
Tabulka 9. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 5 minut plazmované vzorky (SK)	45
Tabulka 10. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 1 minutu plazmované vzorky (TV/SK).....	47
Tabulka 11. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 3 minuty plazmované vzorky (TV/SK).....	47
Tabulka 12. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro 5 minut plazmované vzorky (TV/SK).....	48

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Naměřené kontaktní úhly 4 kapalin pro všechny měřené materiály	39
Graf 2. Smáčecí obálka PE	39
Graf 3. Smáčecí obálka BOPET	40
Graf 4. Smáčecí obálka PMMA.....	40
Graf 5. Smáčecí obálka PE po 3 minutách plazmování.....	43
Graf 6. Smáčecí obálka BOPET po 3 minutách plazmování.....	44
Graf 7. Smáčecí obálka PMMA po 3 minutách plazmování	44
Graf 8. Velikosti kontaktních úhlů vody podle úpravy plazmatem	45
Graf 9. Velikosti kontaktních úhlů diiodometanu podle úpravy plazmatem	45
Graf 10. Povrchová energie OWRK v závislosti na úpravě plazmatem.....	46
Graf 11. Disperzní složka OWRK (vlevo) v závislosti na úpravě plazmatem	46
Graf 12. Polární složka OWRK (vpravo) v závislosti na úpravě plazmatem	46
Graf 13. Procentuální shoda naměřených úhlů Top-view se sedící kapkou.....	48