

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta – katedra aplikované fyziky a techniky

Měření hydrofility a hydrofobity materiálů
Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Pavel Kříž, Ph.D.

Autor: Bc. Jiří Sedlák

Anotace

Cílem diplomové práce je zjistit pomocí metody založené na velikosti kontaktního úhlu, jak se postupem času mění volná povrchová energie polyethylenu. Měřené vzorky byly upraveny působením výbojů plazmatu a tím různě zvýšeno jejich povrchové napětí. Teoretická část práce pojednává o povrchovém napětí, kontaktních úhlech a také o Youngově rovnici, která popisuje vztah mezi úhlem smáčení a energiemi na rozhraní skupenství látek. V práci jsou rovněž zmíněny způsoby, jakými se měření provádí. V praktické části práce jsou popsány průběhy měření, vlastní experimenty a jejich výsledky.

Klíčová slova: povrchové napětí, kontaktní úhel, úprava povrchu, SEE systém, Youngova rovnice

Abstract

The aim of this thesis is to find out using a method based on the size of the contact angle as changes over time surface free energy density polyethylene. Measured samples of discharges were adjusted by varying plasma and increased its surface tension. The theoretical part deals with the surface tension, contact angle and the Young's equation, which describes the relationship between wetting angle and energy at the interface states of matter. This work also mentions the ways in which the measurement is made. In the practical part of the thesis there is described not only the process of measuring, but also the own experiments and their results.

Keywords: surface tension, contact angle, surface modification, SEE system, Young's equation

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě - v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

12. 12. 2012

.....

Poděkování

Tímto bych velice rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Pavlu Křížovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při tvorbě práce a za pomoc při měření a vyhodnocování experimentů.

Obsah

1	Úvod	7
2	Teoretická část	9
2.1	Povrchové napětí kapalin	9
2.1.1	Fyzikální veličina povrchové napětí	11
2.1.2	Volná povrchová energie	11
2.2	Kontaktní úhel.....	12
2.3	Vyhodnocení povrchové energie.....	12
2.3.1	Youngova rovnice	15
2.4	SEE systém.....	18
2.4.1	Příprava měření.....	20
2.4.2	Aplikace kapek měřicí kapaliny	20
2.5	Průběh měření	21
2.5.1	Měření povrchového napětí	22
2.5.2	Určení úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky.....	22
2.5.3	Měření doby vsáknutí do povrchu prášku.....	24
2.6	Modely pro výpočet volné povrchové energie.....	25
2.6.1	Kwok-Neumannův	25
2.6.2	Wu teorie (Harmonický průměr)	25
2.6.3	Li-Neumann model	27
3	Praktická část	28
3.1	Přehled měřených vzorků.....	28
3.1.1	Vzorky pro měření povrchového napětí	28
3.1.2	Průběh modifikace vzorků	29
3.1.3	Vzorky pro měření nasákavosti	31
3.2	Měření kontaktních úhlů na modifikovaných destičkách	32

3.3	Vyhodnocení povrchových napětí na modifikovaných destičkách.....	33
3.4	Přehled naměřených výsledků.....	34
3.5	Porovnání naměřených výsledků s původními hodnotami	36
3.6	Měření doby vsáknutí do povrchu prášku	37
4	Závěr	42
	Seznam obrázků	44
	Seznam tabulek	45
	Seznam příloh	45
5	Literatura	46

Kapitola 1

Úvod

Tématem předkládané diplomové práce je měření hydrofility a hydrofobity materiálů. V teoretické části této diplomové práce je nejdříve popsáno povrchové napětí kapalin, dále pak závislost povrchového napětí a kontaktního úhlu kapaliny. V dalších kapitolách je pojednáváno o Youngově rovnici, která vyjadřuje vztah mezi úhlem smáčení a jednotlivými mezifázovými energiemi. V teoretické části je rovněž popsán postup a příprava měření. Zde je uvedeno, že velikost volné povrchové energie byla vyhodnocována pomocí SEE systému, který pracuje s kontaktními úhly kapek kapaliny – v našem případě destilované vody, nanesených na měřenou vrstvu. Jedná se o nepřímou metodu stanovení velikosti volné povrchové energie. Základem měření jsou profily kapek měřících kapalin na zkoumané vrstvě, z nichž se zjistí hodnota kontaktního úhlu a následně se pomocí modelů vypočítá hodnota volné povrchové energie.

Praktická část této práce se skládá ze dvou částí. V první byly měřeny kontaktní úhly a následně určováno povrchové napětí na vzorcích polyethylenových destiček, jejichž povrch byl upravován aplikací plazmatu. Tyto vzorky byly vytvořeny a upraveny v červenci 2011, jako výzkumný materiál pro diplomovou práci Jaroslava Kaly, odkud byly také čerpány informace jak o vzniku a míře ovlivnění vzorků, tak výsledky experimentů, které byly dále porovnávány a diskutovány s výsledky naměřených nyní. Ve druhé části byla měřena a vyhodnocena nasákavost polyethylenových prášků, dodaných a upravených firmou SurfaceTreat, a.s.

Přestože ani dnes není problematika povrchové energie zcela úplně objasněna, poznatky z této oblasti se již dají hojně aplikovat v různých odvětvích. Další studium a využití nových znalostí má do budoucna jistě velký potenciál. Povrchová energie ovlivňuje například smáčivost neboli adhezi. Využitím znalostí o této energii lze docílit zlepšení produktů a jejich použitelnost v praxi či významné snížení nákladů v provozu. Příkladem takového využití může být automobilový průmysl. Snížením povrchové energie u čelních skel můžeme docílit menší smáčivosti. V praxi to znamená, že při dešti se kapky vody se nerozprostírou po skle, ale vytvoří malé kapičky, které vzduch

proudící okolo karoserie automobilu snáze odstraní, čímž se zvýší i bezpečnost provozu. V tomto odvětví můžeme nově sledovat i další trend, při kterém využíváme opačného efektu. Jsou to zpětná zrcátka se superhydrofilním povrchem, kdy v tomto případě voda nevytvoří vrstvu kapiček, které znemožní použití zrcátek, ale vytvoří souvislou průhlednou vrstvu. Stejný efekt se může využít proti zamlžení na zrcadle v koupelně či u brýlí. Dále se tyto znalosti uplatní v textilním průmyslu, chemickém průmyslu, u ochranných nátěrů, mazacích přípravků, v medicíně atd. V budoucnu by pak mohly poznatky přispět k významným úsporám energie na celém světě. Snad v každém odvětví je nedílnou součástí čerpání a přeprava kapalin, nejčastěji zřejmě vody. To s sebou nese samozřejmě značné energetické požadavky. Vhodnou povrchovou úpravou by se dalo snížit tření mezi kapalinou a okolím při čerpání a přepravě, čímž by se snížila celková energetická náročnost. To by vedlo k nemalým úsporám financí, ale především by to ve svých důsledcích ulehčilo již tak přetíženému životnímu prostředí a pomohlo k ochraně naší planety.

Cílem této diplomové práce je prokázat, či vyvrátit změny vlastností polyethylenových materiálů v závislosti na uplynulém období od jejich modifikace plazmou – stárnutí měřených vzorků. Ve druhé polovině praktické části budeme dokazovat ovlivnění nasákavosti prášku polyetyleny vodou. Cílem druhé části je tedy dokázat, že modifikací je možno ovlivnit i nasákavost materiálů.

Kapitola 2

Teoretická část

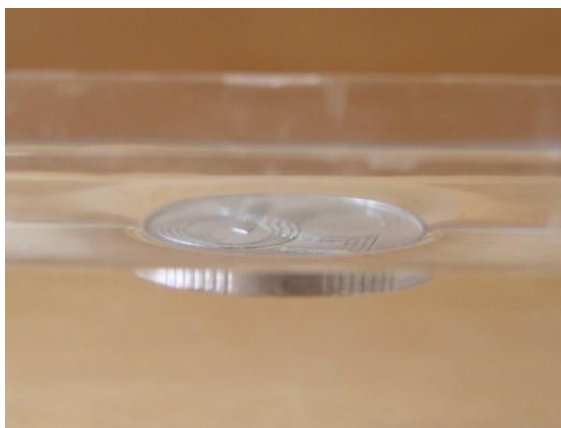
2.1 Povrchové napětí kapalin

Povrchové napětí kapalin je efekt, při kterém se povrch chová jako elastická fólie a snaží se dosáhnout minimální plochy a co možná nejhladšího povrchu. Povrch kapaliny je tvořen velice tenkou vrstvou molekul, které mají vzdálenost od volného povrchu kapaliny menší, než je vzdálenost silového působení.

Tento jev způsobuje, že se povrch tekutiny snaží dosáhnout stavu s nejmenší energií. S rostoucím povrchovým napětím zaujímá kapička „kulatější“ tvar. Povrch kapaliny se tedy chová tak, jako by byl tvořen velmi tenkou pružnou vrstvou, která se snaží stáhnout povrch kapaliny, aby měl při daném objemu kapaliny co nejmenší plochu. Pokud by na kapalinu nepůsobily vnější síly, měla by kulový tvar, protože koule má ze všech těles stejného objemu nejmenší povrch.

Při působení vnějších sil je situace poněkud složitější. Volný povrch kapaliny se vždy snaží snížit velikost celkového povrchu na co možná nejmenší možnou míru. To je důvod, proč je hladina klidné vody v otevřené nádobě v gravitačním poli vodorovná, protože jakákoli jiná poloha volné hladiny kapaliny by zvětšila celkový povrch kapaliny. Jsou-li vnější síly velmi malé proti silám povrchového napětí, bude se kapalina snažit zaujmout přibližně kulový tvar. To se děje např. u drobných kapiček tvořících mlhu, nebo u kapek rtuťi.

Povrchové napětí způsobuje, že některé druhy hmyzu (například vodoměrky) se mohou pohybovat po vodní hladině. Objekt, který má větší hustotu než voda a její hladinu prorazí, se okamžitě začne potápět. Některé předměty, např. žiletky nebo kousek alobalu, lze položit na vodní hladinu, aniž by se potopily (viz obrázek 2.1). Pokud ovšem předmět potopíme dostatečně hluboko, prorazí se vrchní tenká vrstva vodní hladiny a předmět začne klesat až na dno.



Obrázek 2.1: Mince na hladině vody [1]

Tíha mince směřuje dolů a povrchová vrstva ho táhne za okraj směrem nahoru silou F_p , které se říká povrchová. Je to síla, kterou působí povrch kapaliny na tělesa, se kterými je ve styku, podobně jako napnutá síť trampolíny tahá za okrajový rám.

Pokud budeme chtít na hladinu položit dvě mince, jejich tíha bude větší než povrchová síla a povrchová vrstva se protrhne. Také pokud položíme minci na vodu nastojato, je logické že se ihned potopí, protože velikost okraje, na který působí povrchová vrstva, je příliš malá. Z tohoto si můžeme odvodit, že povrchová síla je tím větší, čím větší je okraj, na který působí. [1]

Velké povrchové napětí ztěžuje proces smáčení. Například destilovaná voda smáčí látky obsažené v oblečení velmi špatně. To je jeden z důvodů, proč se při praní používají prací prostředky, které svými mýdlovými látkami (tenzidy) smáčení usnadňují. Dalším příkladem je mytí mastných rukou, které je obtížné, protože voda nesmáčí mastný povrch. Mýdlo používáme proto, že v jeho roztoku jsou síly mezi molekulami menší než síly mezi molekulami vody. Důsledkem je snížení povrchového napětí vody a tento roztok již je schopen smáčet mastný povrch.

Zvětšíme-li plochu libovolné kapaliny, vykonáváme práci právě kvůli povrchovému napětí. Povrchové napětí je tedy tak definováno jako práce potřebná k zvětšení plochy vydělena plochou, která při tom navíc vznikne. Povrchové napětí tedy může být označeno i jako plošná hustota povrchové energie (v odpovídajících jednotkách $J \cdot m^{-2}$), kterou lze popisovat i pevné látky. Při zvětšování povrchu musí být vyvinuta síla. Například když se pohybem smyčky z drátu směrem vzhůru, pokusíme

zvětšit blánu, která se na smyčce vytvoří. Síla je úměrná délce smyčky a pro tekutiny je tato síla rovna změně povrchové energie. [2]

2.1.1 Fyzikální veličina povrchové napětí

Povrchové napětí je skalární veličina a vyjadřuje sílu, která působí kolmo na délku myšleného řezu povrchem, dělená délkou, která leží v tečné rovině k povrchu v daném bodě. Pokud působí na úsečku délky Δl v rovině povrchu kolmá síla ΔF , pak povrchové napětí vyjádříme jako:

$$\gamma = \frac{\Delta F}{\Delta l} \quad [11]$$

Jednotkou povrchového napětí je $[\gamma] = \text{N.m}^{-1}$. Mnohem častěji se ale v praxi setkáme s menší jednotkou mN.m^{-1} .

Povrchové napětí je výsledkem vzájemné interakce přitažlivých sil molekul nebo atomů, z nichž se skládá povrchová vrstva. Pozorujeme-li povrchovou vrstvu resp. rozhraní jako nějaký řez, pak lze povrchové napětí chápat také jako energii nenasyčených vazeb na jednotku plochy (koheze). Povrchové napětí ale nemá pro makroskopické systémy funkci povrchové geometrie.

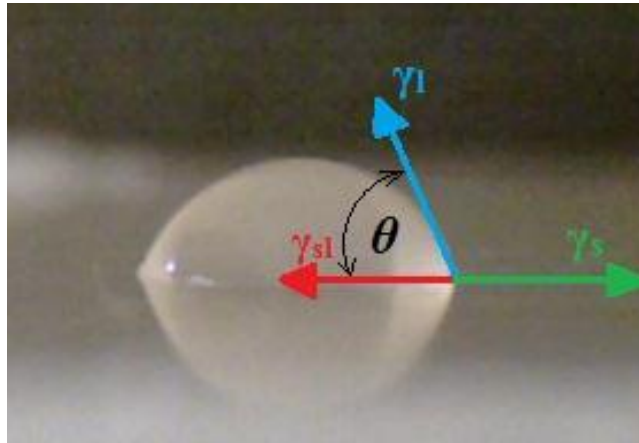
Hodnota povrchového napětí kapalin klesá se zvyšující se teplotou, až při kritické teplotě je rovna nule. [11]

2.1.2 Volná povrchová energie

Povrchová energie je část potenciální energie, kterou mají molekuly v povrchové vrstvě kapaliny navíc ve srovnání s potenciální energií těchto molekul uvnitř kapaliny. [11] Povrchová energie je jedním z rozhodujících kritérií pro adhezi (přilnavost) tiskařské barvy, lepidel, laků, nátěrů atd. na jakémkoliv plastovém povrchu. Je měřena v mN/m . Až na některé výjimky zde platí pravidlo, že čím vyšší je povrchové napětí materiálu, tím lepší je přilnavost čehokoli výše zmíněného při fixaci na povrch. Jako obecný limit je často v oblasti měření povrchového napětí uváděna hodnota 38 mN/m . [6] Z fyzikálního hlediska jsou povrchové napětí i povrchová energie zaměnitelné pojmy, popisují stejný jev a mají stejné jednotky.

2.2 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel, nebo také úhel smáčení je nazýván takový, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním - hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné pevné látky (obrázek 2.2).



Obrázek 2.2: Kapka kapaliny na tuhém povrchu

2.3 Vyhodnocení povrchové energie

Máme-li rozhraní tří látek, tedy kapalinu na pevném povrchu v plynné atmosféře, pak úhel, který svírá rozhraní kapaliny a plynu s pevnou podložkou se nazývá kontaktní úhel (úhel smáčení, krajní úhel). Kontaktní úhel je ovlivněn hodnotami různých mezifázových napětí.

Kvůli potížím s přímým měřením povrchové energie se používají metody nepřímé, mezi kterými je nejpoužívanější měření kontaktního úhlu. Kontaktní úhel je hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny na povrchu nerozpustné tuhé látky a zároveň jedna z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní. Míru přilnavosti jednotlivých povrchů je možné porovnávat pomocí kontaktního úhlu θ , který je vymezen rozhraním plyn/povrch a rozhraním plyn/kapalina (obrázek 2.3). Měření je jednoduše provedeno stanovením úhlu, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Povrch je smáčivý, pokud je naměřený kontaktní úhel

na tomto povrchu menší než 90° . Naopak pokud je kontaktní úhel větší než 90° , jedná se o povrch nesmáčivý. V případě použití vody jako testovací kapaliny, pak mluvíme o **hydrofilním**, případně **hydrofobním** povrchu. Pokud je kontaktní uhel blízky 0° jedná se o povrch super-hydrofilní a naopak u povrchu s kontaktním uhlem nad 150° je super-hydrofobní. [5]

Smáčivost je schopnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Je projevem adhezních sil, což jsou přitažlivé síly mezi částicemi povrchových vrstev dvou různých stýkajících se látek. Závisí na druhu kapaliny a pevné látky.



Obrázek 2.3: Vymezení kontaktního úhlu na rozhraní tří skupenství

Podle velikosti úhlu smáčení θ rozlišujeme, zda kapalina povrch smáčí či ne. Jestliže úhel smáčení θ je menší jak 90° kapalina tuhou látku dobře smáčí (tuhý povrch je lyofilní – schopný zadržet kapalinu). Kontaktní úhel větší jak 90° většinou znamená, že kapalina tuhou látku špatně smáčí nebo nesmáčí (tuhý povrch je lyofobní, viz obrázek 2.4).



Obrázek 2.4: Málo smáčivý povrch [6]



Obrázek 2.5: Hodně smáčivý povrch [6]

Jestliže se kapka roztéká na tenkou souvislou vrstvu, jev nazýváme „dobré smáčení“, nebo také „roztírání“. Ilustrace na obrázku 2.5.

Materiály, které mají malý styčný úhel a jsou vodou snadno smáčitelné, nazýváme hydrofilní. Materiály, které mají velký styčný úhel a které se vodou špatně smáčejí, nazýváme hydrofobní. Mezi oběma krajními materiály je většina ostatních, jejichž hydrofilnost či hydrofobnost je méně výrazná.

Veškeré tyto informace, získané výzkumem povrchové energie se dají využít v mnoha případech každodenní praxe. Například pro separaci různých částí drceného odpadu (flotace), či při aplikaci lapáku tuků u čistíren odpadních vod a jistě bychom našli mnoho dalších příkladů pro využití v praxi.

Flotace je způsob rozdělování, tedy třídění jemného materiálu, o různém složení ve vzduchu či ve vodě. Rozdělování flotačním způsobem se zakládá na využití rozdílu smáčitelnosti povrchu různých materiálů. Některé materiály jdou kapalinou smáčet snadno, kdežto jiné se smáčejí poměrně těžce. Měrná hmotnost materiálů nemá při flotačním rozdělování zásadní vliv. Flotační technologie vyžaduje jemný materiál o velikosti zrn maximálně 2 mm.

2.3.1 Youngova rovnice

Umístíme-li kapku kapaliny l (liquid) na rovný vodorovný pevný povrch s (solid) v plynné atmosféře v (vapor), může se buď rozprostřít po povrchu, nebo zaujme více či méně kulový tvar. V roce 1805 přišel Thomas Young se svou rovnicí popisující rovnováhu sil mezi povrchovým napětím na rozhraní tří již výše zmíněných fází.

povrchové napětí; povrchová energie γ [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$; $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]

Kontaktní úhel mezi povrchem a kapalinou závisí na povrchovém napětí vyskytujícím se na rozhraní fází a je dán Youngovou rovnicí:

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma_l}$$

kde γ_l a γ_s jsou povrchové energie kapaliny a tuhé látky

γ_{sl} - mezifázová energie tuhá látka – kapalina. [3]

Jak již bylo uvedeno, úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka - kapalina - plyn.

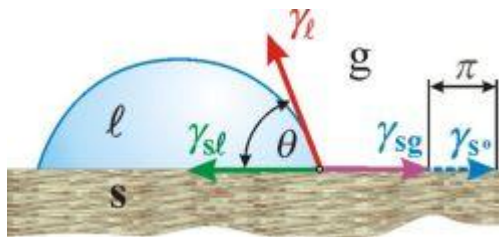
Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými energiemi je tedy dán Youngovou rovnicí, která je aplikována na ideální, dokonale hladký povrch. Drsnost povrchu totiž významně ovlivňuje smáčení pevných povrchů. Zvětšuje nesmáčivost u hydrofóbních povrchů, stejně jako smáčivost u hydrofilních materiálů.

Hodnoty úhlu smáčení mohou být ovlivněny mnoha faktory:

- absorpcí látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, což vede ke snížení povrchové energie tuhé látky. Je-li povrchová energie tuhé látky γ_{so} a je absorpcí snížena na hodnotu γ_{sg} , pak se rozdíl těchto energií nazývá povrchový tlak π . [3]

$$\gamma_{so} - \gamma_{sg} = \pi = \text{povrchový tlak.}$$

Youngova rovnice má pak tvar: $\cos\theta = \frac{\gamma_{so} - \pi - \gamma_{sl}}{\gamma_l}$

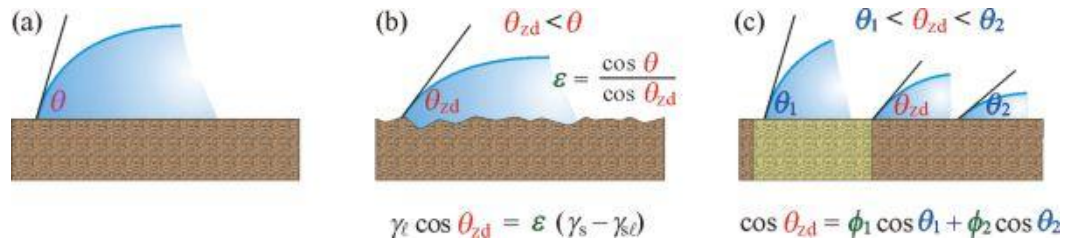


Obrázek 2.6: Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení [3]

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

- Různými ději, k nimž může docházet mezi tuhou látkou a kapalinou (chemická reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, popř. bobtnání tuhé látky). Při těchto dějích se mění γ_s i γ_{sl} a tedy i pozorovaný úhel smáčení s časem.
- Hysterezí úhlu smáčení - Rozdílnost úhlů smáčení kapaliny při jejím postupu a ústupu na pevném povrchu. Při styku s povrchem pevné látky existuje několik stálých (metastabilních) úhlů smáčení, lišících se velikostí od úhlu rovnovážného. Obvykle je úhel smáčení kapaliny, která postupuje po tuhém povrchu (úhel natékání, postupující úhel θ_A), větší než úhel θ_R na rozhraní ustupujícím. Rozptyl hodnot θ činí až 50° . Příčinou mohou být nečistoty, přítomnost naadsorbovaných plynů i nerovnosti tuhého povrchu. (možno pozorovat např. při stékání dešťových kapek po nepříliš čistém okenním skle - kapky splývají, jako by byly na skle přidržovány, a na jejich spodním okraji je úhel smáčení mnohem větší než na horním okraji).
- Drsností a nehomogenitou povrchu, která se může vyskytovat i u pečlivě připravených reálných povrchů (každá rýha na povrchu může působit jako kapilára, v níž kapalina stoupá, je-li θ ostrý, nebo klesá, je-li θ tupý; drsný povrch je tedy obvykle lépe smáčen dobře smáčeujícími kapalinami než povrch

hladký, zatímco u špatně smáčejících kapalin je tomu naopak). Oba tyto vlivy se projevují ve velikosti úhlu smáčení. V Youngově rovnici jsou uvažovány formou experimentálně zjištěných koeficientů (koeficientu drsnosti ε a zlomků ϕ_i , které vyjadřují podíl chemicky odlišných částí povrchu). [3]



Obrázek 2.7: Kontaktní úhel dobře smáčející kapaliny

(a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu [3]

Při kontaktu kapky s pevným povrchem může dojít k následujícím situacím:

- kapalina se zcela rozprostře po povrchu pevné fáze a kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$, povrch je pak zcela smáčivý. Tohoto stavu lze dosáhnout ale pouze v případě práce v inertní atmosféře s vysoce hladkými povrchy a čistými kapalinami.
- kontaktní úhel nabývá hodnoty v rozmezí 0° až 90° , pak se jedná o povrch smáčivý. Smáčivé povrchy mají vysokou povrchovou energii.
- kontaktní úhel je větší než 90° , pak se jedná o nesmáčivé povrchy, jejich povrchová energie je nízká. [3]

2.4 SEE systém

SEE systém (Surface Energy Evaluation System) je zkratka pro přístroj a software, který byl vyvinut na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity. (obrázek 2.8) Slouží k určení kontaktního úhlu smáčení mezi kapalinou a pevnou fází. Vlastní snímání se provádí pomocí kamery a je přenášeno do PC, kde je snímáný kontaktní úhel dále analyzován a zpracováván. Měření jsou automaticky vyhodnocována speciálně vyvinutým softwarem. [6] SEE systém je připojen k počítači pomocí USB portu.



Obrázek 2.8: Zařízení SEE System [4]

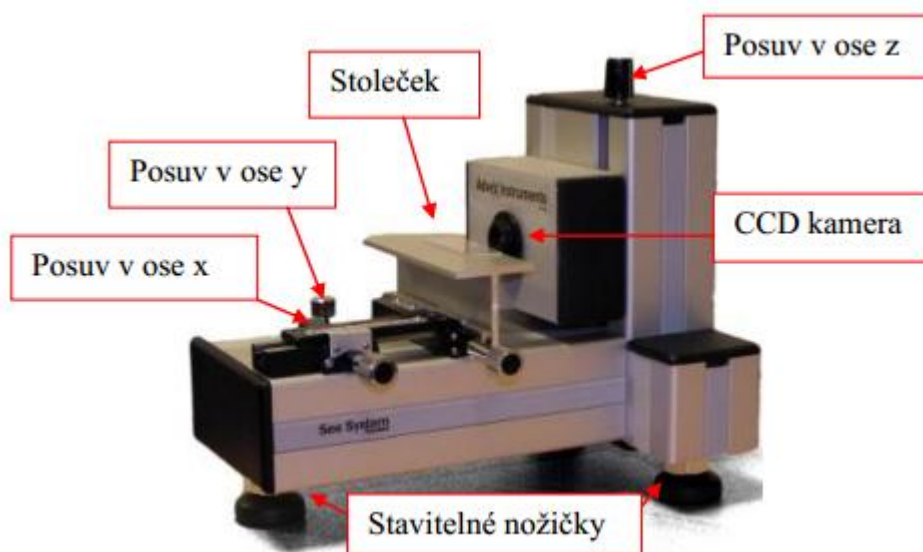
Zařízení je vybaveno citlivou videokamerou s 1,3MPx rozlišením. Tímto přístrojem za pomoci CCD kamery umístěné na stolku s posuvem (viz obrázek 2.9) měříme kontaktní úhel sedící kapky na zkoumaném vzorku. Pro měření je zcela dostačující vzorek o velikosti několika čtverečních centimetrů, který se umístí před čočku kamery. Pomocí mikropipety je na vzorek umístěna kapka testovací kapaliny a díky SEE systému dojde k okamžitému slícování profilu kapky a výpočtu kontaktního úhlu, na základě jednoduché interpolace výšky a šířky oblouku opisujícího tvar dané kapky. [6] Tvar kapky je zaznamenán videokamerou a snímky se promítají a vyhodnocují v podpůrném SEE softwaru, který umožňuje převést profil kapky na kružnici dvěma způsoby.

Profil kapky se může převést na kružnici buď pomocí tří bodů vyznačených na povrchu profilu kapky, nebo pomocí aproximace metody nejmenších čtverců. Program následně sám vypočítá a zobrazí kontaktní úhel. Program dále umožňuje

výpočet povrchové energie na základě nejčastěji používaných modelů (Neumann, Wu, Kwok atd.). [6]

Příložený SW umožňuje ukládání obrázků, zachycení časového vývoje profilu kapky, provedení výpočtu povrchové energie vzorku na základě různých výpočetních modelů i porovnání získané hodnoty se standardy. Tato metoda eliminuje ruční způsob měření a tím i subjektivní experimentální chybu. Charakterizace povrchu pevných materiálů tímto způsobem napomáhá k lepšímu porozumění interakcím a fyzikálním procesům mezi pevnou látkou a kapalinou. Lze díky ní předpovídat chování materiálů například po nanesení tenké ochranné vrstvy. Metoda měření kontaktního úhlu sedící kapky kapaliny na pevném podkladu je velice přesná, rychlá a finančně nenáročná metoda charakterizace pevných materiálů. Nachází své uplatnění v oblasti charakterizace vlastností polymerů, ochranných nátěrů, biokompatibilních materiálů, tenkých vrstev se speciálními užitnými vlastnostmi, v chemickém, farmaceutickém, textilním i automobilovém průmyslu a mnoha dalších odvětvích. [4]

Na základě zjištěného kontaktního úhlu lze vypočítat povrchovou energii daného materiálu a tyto informace použít pro lepší porozumění interakcím mezi daným materiálem a kapalinou. Systém umožňuje vyhodnotit povrchovou energii na i základě měření s několika kapalinami. Pro každou kapalinu lze zvlášť určit chybu měření a zvolit libovolnou kombinaci kapalin pro zvolený model. Systém nabízí databázi povrchových energií a jednotlivých komponent povrchové energie kapalin, kterou můžeme samozřejmě kdykoliv doplnit novými údaji. [6]



Obrázek 2.9: Popis zaostřování CCD kamery [10]

SEE systém umožňuje také měřit na materiálech tvořených drobnými zrnky. V tomto případě se na základě různé velké povrchové energie snímá kapička nanesená na povrch tohoto materiálu a na snímaných fotografiích sledujeme vsakování kapaliny do povrchu. V SEE softwaru je pak důležité zvolit vhodný časový interval, po kterém bude kapka snímána. Nejmenší možnou sekvenci snímání lze nastavit již po 0,1s. Takto malé intervaly se však využívají zejména pro velmi rychlé procesy vsakování. Pro delší experimenty je samozřejmě vhodnější nastavit časové úseky větší, abychom nezískali zbytečně velké množství dat.

2.4.1 Příprava měření

Povrch měřených vzorků nesmí být znečištěný, neboť může dojít ke změně smáčivosti a vyhodnocená povrchová energie by neodpovídala skutečnosti. Důležitá je i drsnost měřeného povrchu. Mikroskopické trhliny o hloubce 0,5 μm umožňují kapalině se více roztéci po povrchu a snížit tak hodnotu kontaktního úhlu. Ideální je, aby nerovnosti nepřesáhly hodnotu 0,1 μm [7].

Pro odstranění nečistot jako je prach apod. je vhodné vzorek ofouknout stlačeným vzduchem. Ostatním nečistotám lze zabránit ve vzniku technologickou kázní ve výrobě a vhodnou přepravou, která bývá zajištěna uložením vzorků v polyethylenových uzavíratelných sáčcích a samozřejmě je velice důležitá opatrnost při manipulaci se vzorkem během měření. Stabilita plazmové úpravy je dána vhodným prostředím při skladování vzorků. Jelikož se jedná o měření vlastností povrchu, nelze touto metodou měřit vzorek na jednom místě vícekrát, protože smáčivost by byla ovlivněna zbytky kapalin po předešlém měření. Před měřením je také nutné zkontrolovat, zdali je stoleček pro vzorky ve vodorovné poloze, aby se neprojevila hystereze kontaktního úhlu a popřípadě upravit jeho polohu pomocí stavitelných nožiček, jak je popsáno na obrázku 2.9.

2.4.2 Aplikace kapek měřící kapaliny

Pro měření volné povrchové energie pomocí kontaktního úhlu se používají velmi čisté kapaliny. Čistota kapalin je pro měření stěžejní, neboť jakákoli kontaminace může

výrazně změnit její smáčivost a tím znehodnotit celý průběh měření. Další požadavky na kapalinu jsou, aby byla netoxická, chemicky nereagovala s měřeným povrchem, měla přesně definovanou stabilní volnou povrchovou energii, která musí být vyšší než energie testovaného povrchu. Pro měření nízkoenergetických povrchů jako jsou polymery a mnoho organických materiálů lze s výhodou použít vodu a většinu organických kapalin. Na vysokoenergetické povrchy jako jsou krystaly anorganických látek, skla, kovy se používají kapaliny s co nejvyšším povrchovým napětím – rtuť, roztoky solí, v extrémních případech se používají i taveniny kovů. Možných kapalin pro vysokoenergetické povrchy je tedy méně, organické kapaliny se nedají použít z toho důvodu, že vysokoenergetické povrchy jsou velmi smáčivé a hodnota kontaktního úhlu s nimi je neměřitelná [9].

Pro měření byly tedy použity kapky vody o velmi malém objemu, protože menší kapky lépe zaujímají polohu v kulovitém tvaru a nepodléhají výraznější deformaci vlivem gravitace jako větší kapky. Před samotným měřením je vhodné provést předběžné zaostření kamery.

2.5 Průběh měření

Velikost povrchové energie neboli povrchového napětí, je tedy vyhodnocována pomocí SEE systému, který pracuje s kontaktními úhly kapek destilované vody, nanesených na měřenou vrstvu. Jedná se o nepřímou metodu stanovení velikosti volné povrchové energie. Základem měření jsou profily kapek měřících kapalin na zkoumané vrstvě, z nichž se zjistí hodnota kontaktního úhlu a následně se pomocí modelů vypočítá hodnota volné povrchové energie.

Měření nasákavosti probíhá snímáním nanesené kapky na vzorek tvořený drobnými zrnky. Výsledná data experimentu jsou pro nás konečné časy, za které se kapalina do vzorku vsákne.

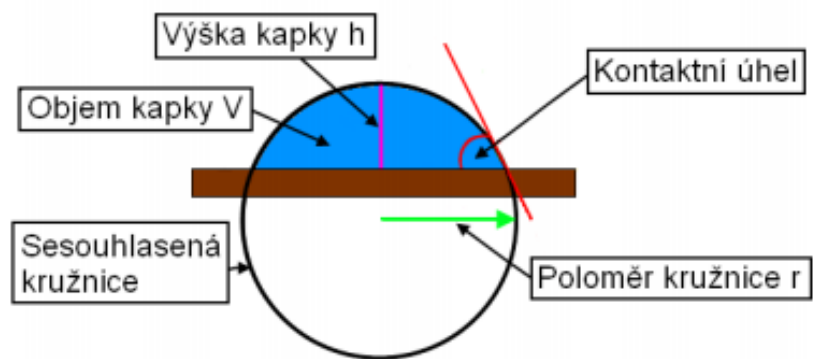
2.5.1 Měření povrchového napětí

Jako kapalina pro testování byla zvolena destilovaná voda. Vzorek byl umístěn před kameru a na jeho povrch kápnuta mikropipetou kapka vody o malém objemu. (obrázek 2.11). Obraz byl zaostřen posunem stolečku. Při měření na tomto zařízení se musí dodržovat stále stejná velikost kapky. V ideálním případě by měla mít kapka tvar části povrchu koule. Při pohledu ze strany potom tvar části kružnice, která je pomocí SEE softwaru fitována na nafocené fotografii. Kružnice je plně určena několika body, z toho dva jsou body dotyku kapky s povrchem a ostatní jsou libovolně rozmístěné na rozhraní kapky a vzduchu na fotografii (obrázek 2.12). V případě, že kružnice neodpovídá povrchu kapky, se znovu opakuje proložení. Z kružnice se pomocí derivace spočítá tečna v místě dotyku kapky s povrchem. Tečna pak svírá s povrchem vzorku kontaktní úhel. Na základě kontaktních úhlů se vypočítá povrchová energie podle různých modelů. V našem případě byly k výpočtu použity tři modely: Kwok-Neumannův model Wu a Li-Neumannův model.

Vrstvy byly testovány postupným nanášením několika kapek kapaliny na různých místech modifikovaných destiček. Každá kapka pak byla postupně několikrát přeměřena pomocí SEE systému a jeho softwaru. Tento velmi jednoduchý přístroj umožňuje měření kontaktních úhlů smáčení pomocí jednoduché kamery, která je připojena k počítači a speciálnímu softwaru. Tento speciální program umožňuje záznam a vyhodnocování kontaktních úhlů smáčení a výpočet povrchových energií. Hlavní výhodou tohoto systému je jeho jednoduchost a příznivá cena. Mezi nevýhody patří malé rozlišení obrazových záznamů a tím může být způsobena i nižší přesnost získaných výsledků. Nevýhodou je také vysoká světelná citlivost CCD kamery, musíme tedy při měření stále dbát na vhodné osvětlení, či zastínění měřených vzorků.

2.5.2 Určení úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky

Malé kapky kapaliny mají po při přiblížení tvar kulové výseče. Na jejich průmětu na snímku získaného projekcí kapky zjistíme přesněji průměr základny d a výšku h kapky než úhel smáčení získaný proložením tečny v bodě, který leží na rozhraní tří fází. Ze znalosti výšky h a poloměru r dokážeme vypočítat úhel smáčení θ . [13]

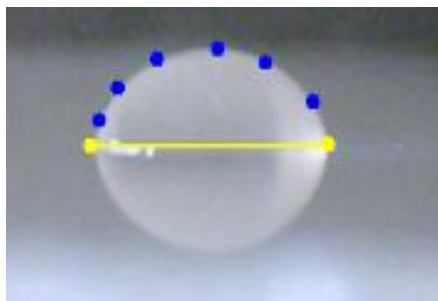


Obrázek 2.10: Parametry pro určení velikosti kontaktního úhlu [10]



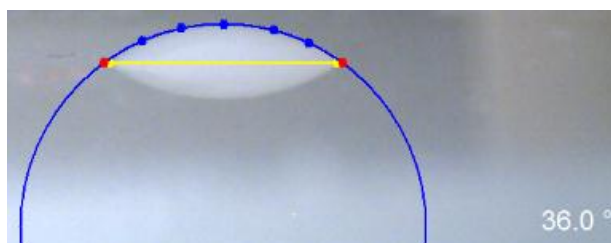
Obrázek 2.11: Kapička vody nanesená na vzorek

Na měřené kapce si nejprve označíme krajní body kapky (na obrázku 2.12 značeny žlutou barvou). Dále pak modrými tečkami naznačujeme obrys povrchu kapky. Tyto obrysové body značíme tak, jak povrch kapky cítíme, jelikož mnohdy je kontrast kapky a pozadí vlivem osvětlení špatný a kapka s pozadím trochu splývá.

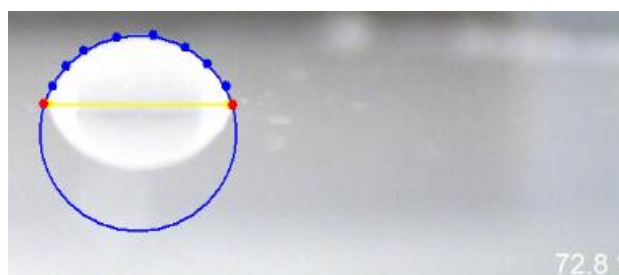


Obrázek 2.12: Označení bodů na kapce

Pokud máme na měřené kapce označené tyto body, můžeme dát programu povel pro vyhodnocení. Software nám přímo zobrazí vypočítanou hodnotu kontaktního úhlu (obrázky 2.13 a 2.14).



Obrázek 2.13: Vyhodnocení kontaktního úhlu pro smáčivý povrch



Obrázek 2.14: Vyhodnocení kontaktního úhlu pro nesmáčivý povrch

2.5.3 Měření doby vsáknutí do povrchu prášku

Nasákavost byla měřena na jemném prášku polyethylenu. Z každého vzorku byla vytvořena stlačením do plastové mističky tableta, na kterou pak byla následně nanесena mikropipetou kapička o malém objemu. Při měření je důležité snímání nanесené kapky v takových časových intervalech, abychom získali výsledky s požadovanou přesností.

K měření nasákavosti je známá také Washburnova metoda, neboli měření dynamické kapilární vzlínivosti práškových materiálů. Tato metoda je založena na kapilárním efektu, kdy je hodnota vzlínivosti měřena jako přírůstek měřící kapaliny vsánuté do vzorku na čase.

2.6 Modely pro výpočet volné povrchové energie

Přímé měření volné povrchové energie je poměrně obtížné. Proto se používají metody nepřímé. Nejčastěji používanou metodou je měření kontaktního úhlu, které je pravděpodobně nejsnadnější. Pro následný výpočet volné povrchové energie existuje mnoho modelů, které jsou založeny na Youngově vztahu.

2.6.1 Kwok-Neumannův

Kwok-Neumannův model vychází z pozorování, že pro většinu polárních i nepolárních kapalin, na různých površích pevné fáze, závisí hodnota $\cos \theta$ pouze na γ_l a γ_s . Práce adheze W je energie uvolněná při vzniku adhezivního spojení mezi pevnou fází a kapalinou a je vyjádřena následující rovnicí:

$$W = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}$$

γ_s - povrchová energie pevné látky

γ_l - povrchová energie kapaliny

γ_{sl} - mezifázová energie tuhá látka-kapalina.

2.6.2 Wu teorie (Harmonický průměr)

Pro tento přístup platí, že povrchová energie je součtem disperzní γ^d a polární části γ^p .

Z teoretického hlediska je geometrický průměr vyjádřen vztahem (1)

$$\gamma_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (1)$$

U této metody je povrchová energie rozdělena na disperzní a polární část. Ve výpočtu povrchové energie ale používá místo geometrického průměru průměr

harmonický. Tím je dosaženo přesnějších výsledků u systému s vysokou energií (skla, oxidy, grafity, kovy, atd.).

Rozdíl ve výpočtu je užití harmonického průměru (místo geometrického) pro polární polymery. Využitím Duprého rovnice a Young – Duprého je rovnice pro výpočet povrchové energie upravena následovně:

$$\gamma_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \frac{4\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} - \frac{4\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad (2)$$

Celkové povrchové napětí a povrchové napětí částí je odvozeno pomocí harmonického průměru (2). Harmonický průměr reprezentuje obě disperzní a polární složky. Rovnice vyjadřuje spojení pro mezifázovou energii mezi kapalinou a pevnou látkou.

indexy značí jednotlivé složky adhezní práce, respektive povrchové energie:

d – disperzní, p – Keesomovy.

V této rovnici jsou dvě neznámé γ_S^d a γ_S^p . Hodnoty γ_L^d a γ_L^p jsou tabulkové hodnoty pro dané kapaliny. Wu naměřil kontaktní úhly pro dvě kapaliny na pevném povrchu, poté na základě řešení rovnice (2) stanovil substituční podmínky pro každou kapalinu.

Metoda se využívá pro látky s charakteristickou polaritou, jako jsou polyakryláty, proteiny, minerální látky, které jsou nejčastěji obsaženy v kyselinách vzájemně působících s některými vysoce polarizovanými kapalinami, jako jsou aminokyseliny, karboxylové kyseliny, voda atd.

2.6.3 Li-Neumann model

Při použití této metody pro určení celkové povrchové napětí, byl odvozen vztah v podobě této rovnice:

$$\gamma_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L\gamma_S} \exp\left[-0.0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2\right]$$

Nejznámější rovnice popisující celkové povrchové napětí, druhý typ empirického vzorce navrženého Li- Neumannem.

Tento model je vhodný pro charakteristiku nepolárních či mírně polárních látek jako jsou plasty, gummy, polymery, papíry atd. Tento model by měl být preferován, pokud je polarita látky a testované kapaliny značně rozdílná.

Kapitola 3

Praktická část

3.1 Přehled měřených vzorků

V následujících třech kapitolách je uveden přehled a popis všech vzorků, které byly použity pro účely experimentálních pokusů v praktické části této diplomové práce.

3.1.1 Vzorky pro měření povrchového napětí

K experimentu měření kontaktních úhlů bylo použito 15 polyethylenových destiček. Jejich úplný seznam je v tabulce 3.1. Tyto vzorky byly vybrány z cca 40 referenčních vzorků, vytvořených pro účely experimentu k diplomové práci Jaroslava Kaly v roce 2011. Vzorky byly vyřezány z polyethylenové desky tloušťky 2 mm. Každý vzorek měl tvar čtverce o rozměru 4x4 cm. Destičky byly před vlastní úpravou plazmatem ošetřeny technickým lihem. Na všech vybraných patnácti vzorcích byla modifikace prováděna tryskou ve vzdálenosti 1,5 cm. [8]

Tabulka 3.1: Přehled vzorků – polyethylenových destiček

vzorek	vzdálenost trysky [cm]	doba působení [s]	průtok scfh	vlhkost	
5	1,5	30	40	V1	
7	1,5	30	60	V1	
10	1,5	30	40	V3	
13	1,5	30	60	V3	V1 - bez vlhkosti
16	1,5	30	40	V2	V2 - v destilované vodě
19	1,5	30	60	V2	V3 - probublávání do výboje
22	1,5	30	30	V1	V4 - probublávání pod výboj
24	1,5	30	50	V1	
26	1,5	30	30	V3	
28	1,5	30	50	V3	
30	1,5	30	30	V4	
32	1,5	30	40	V4	
34	1,5	30	50	V4	
36	1,5	30	60	V4	

3.1.2 Průběh modifikace vzorků

Využitím výboje gliding arc a různými parametry nastavení trysek, bylo zvyšováno povrchové napětí polyethylenových destiček. Polyethylen je v praxi celosvětově nejpoužívanějším polymerem. Využívá se pro technické účely (pláště kabelů, trubky), vyrábí se z něho hračky nebo různé domácí potřeby. Je to také velmi rozšířený materiál pro výrobu obalových materiálů. Podle způsobu výroby lze např. rozlišit nízkotlaký a vysokotlaký polyethylen. Později se podařilo vytvořit polymery, které mají i za nízkého tlaku vlastnosti vysokotlakých polymerů a naopak. Proto se začala používat jiná klasifikace - podle hustoty. Existují i jiná rozlišující kritéria, např. podle prostorového uspořádání molekul atd. Polyethylen je široce používaným materiálem z důvodu jeho vhodných vlastností.

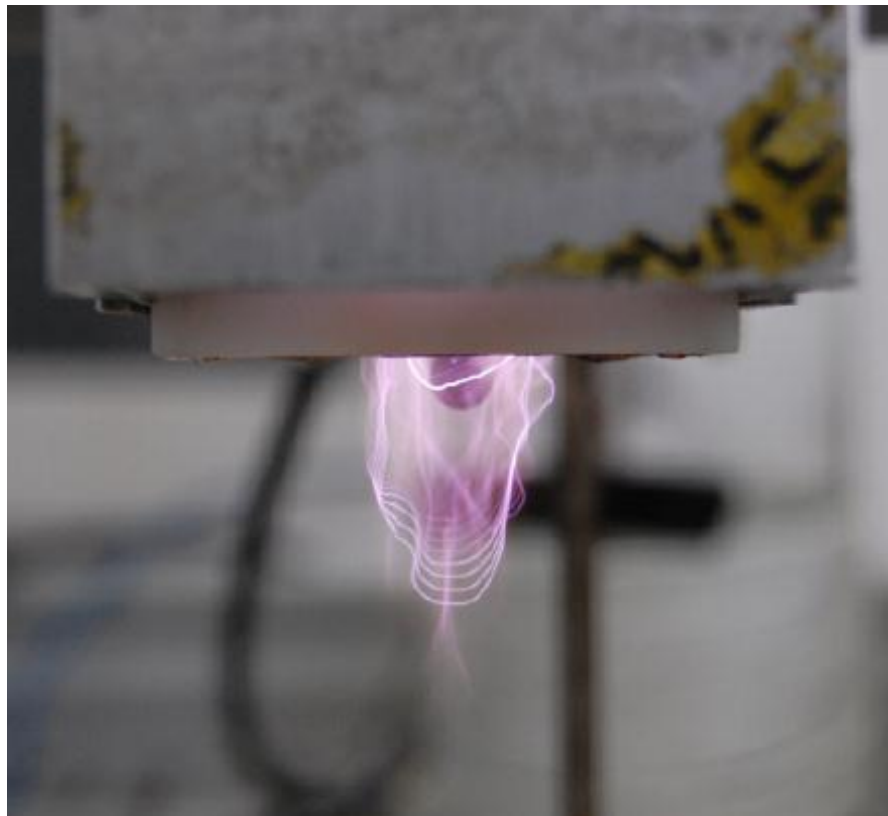
Gliding arc je neizotermické slabě ionizované plazma. Probíhá za atmosférického nebo vyššího tlaku. Tento výboj lze vybudit dvěma elektrodami z různých materiálů. Na jednu elektrodu je k zapálení výboje přivedeno vysoké napětí (až 5 kV), na druhé elektrodě bývá napětí do 1 kV. Po zapnutí vysokonapěťového zdroje dochází v místě s nejmenší vzdáleností mezi elektrodami k průrazu. Při vzdálenosti elektrod 1 mm je pro vzduch při atmosférickém tlaku k průrazu potřebné napětí přibližně 3 kV. Pojem „gliding arc“ je také často uváděn v literatuře jako klouzavý výboj. [8]

Pro aplikaci gliding arc při vlastním experimentu byly použity postupně všechny otestované průtoky 30, 40, 50 a 60 scfh. Dalším parametrem ovlivňujícím průběh experimentu byla doba opracování vzorku plazmatem. V měření vybraných 15- ti vzorků figurovaly jen ty s dobou působení plazmatu na povrch po dobu 30 sekund. Pro úpravu povrchového napětí polyethylenové destičky byl testován vliv vlhkosti povrchu nebo přiváděného vzduchu na velikost kontaktního úhlu. Vlhkost tedy byla dalším vstupním parametrem.

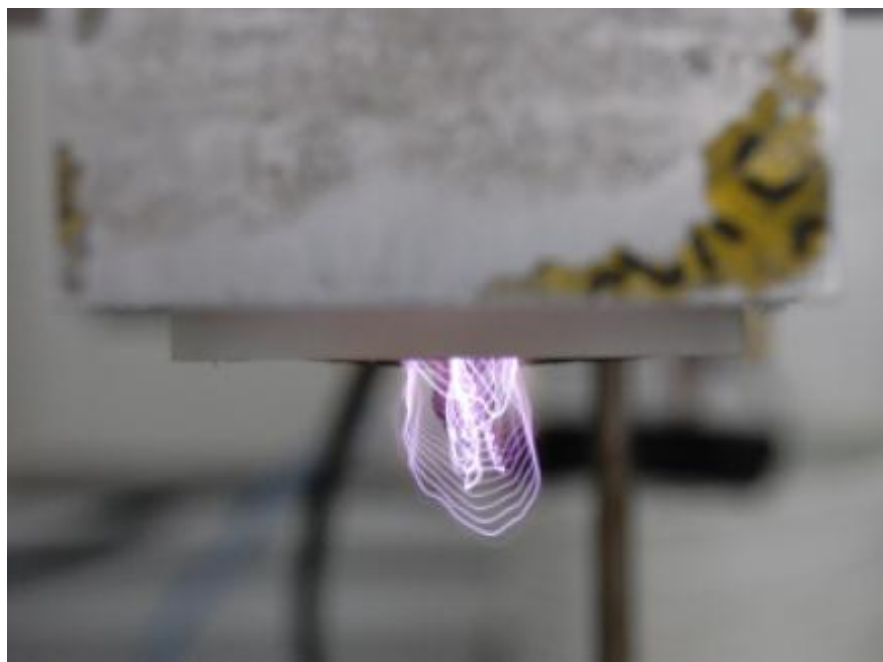
Vzduch byl tlačěn kompresorem přes trysku na suchý povrch (metoda V1) nebo byl upravovaný vzorek ponořen v destilované vody (metoda V2). Dále byl testován vzduch zvlhčovaný z ohřívání vodní lázně, přes kterou byl probubláván kompresorem. Teplota vody na začátku pokusu byla 70 °C a postupně klesla na 47 °C. Tato teplota byla udržována topným pásem. [8]

Takto zvlhčovaný vzduch byl přiváděn postupně dvěma způsoby. Jednou z možností bylo zvlhčovat přímo vzduch tvořící výboj, vlhký vzduch byl tedy přiváděn přímo do trysky (metoda V3). Druhý způsob spočíval v tom, že se vlhký vzduch přiváděl pod trysku, kterou navíc procházel nezvlhčený vzduch z kompresoru (metoda V4). Tryska byla staticky upevněna a pohyb byl zajišťován ručně, posunováním stojánku se vzorkem pod tryskou. Byl dodržován stejný pohyb pro všechny vzorky. [8]

Na obrázcích 3.1 a 3.2 můžeme vidět, že s rostoucím průtokem se charakter výboje mění. Od „plamínku“ přecházel výboj k „filamentům“. Potvrdil se předpoklad, že pro vlastní aplikaci gliding arc na upravovaný povrch je nutné nastavit trysku do vhodné vzdálenosti. Teplota vzduchu pro všechny testované vzdálenosti zdatelně klesá s rostoucím průtokem tryskou. Při zdvojnásobení průtoku se teplota sníží až na polovinu. Při průtoku 40 scfh byla opět pozorována změna charakteru výboje od „plamínku“ k „filamentům“. Teplota se tedy mění se změnou vzdálenosti a rovněž se změnou průtoku.



Obrázek 3.1: Plamínkový výboj Gliding arc při průtoku 30 scf [8]



Obrázek 3.2: Tvoření filamentů Glidingarc při průtoku 60 scfh [8]

Po ožehnutí plamínkem byly vzorky očíslovány, a uloženy do polyethylenových sáčků, ve kterých byly z větší části ochráněny před mechanickým poškozením. Do mého měření byly vybrány především vzorky, které nebyly viditelně poškozené.

3.1.3 Vzorky pro měření nasákavosti

K měření nasákavosti byl použit prášek Talcit, který byl modifikován a dodán firmou SurfaceTreat, a.s. Nejprve byl měřen vzorek nemodifikovaný vzorek ZS. Následně probíhalo měření na dalších třech vzorcích T1, T2 a T3. Tyto vzorky byly modifikovány po dobu 1, 5 a 10 minut. Úprava vlastností prášků probíhala mikrovlnným výbojem za sníženého tlaku. Přehled vzorků a trvání jejich modifikací je uveden v tabulce 3.2.

Tabulka 3.2: Přehled vzorků – prášky „talcit“

Název vzorku	Doba modifikace [min]
ZS	0
T1	1
T2	5
T3	10

3.2 Měření kontaktních úhlů na modifikovaných destičkách

Aby bylo možné zjistit, jak se po úpravě povrchu polyethylenové destičky plazmatem změnilo povrchové napětí, byl na upravených vzorcích měřen kontaktní úhel. K analýze vzorků byl použit SEE systém.

Měření probíhalo v následujících krocích:

- na vybrané místo každé testované destičky byla laboratorní pipetou ručně nanášena kapička destilované vody pokojové teploty o objemu 10 mikrolitrů
- pomocí SEE systému byla vyfocena destička s nanášenou kapičkou
- v počítači spojeném se SEE systémem byla pomocí softwaru analyzována pořízená fotografie - z tvaru kapky určen kontaktní úhel (postup popsán v kapitole 2.5.2)
- na každé kapce pro přesnější výsledek určíme kontaktní úhel pětkrát
- celý proces se opakuje na každém vzorku celkem se čtyřmi kapkami, pokaždé na jiném místě.

Opakované měření se provádí na jiných místech vzorku, aby se snížila chyba měření v případě nerovnoměrného opracování vzorku. Pro každý vzorek tak byly pořízeny snímky čtyř kapek. Jelikož zaměřování povrchu kapky bylo prováděno ručně – PC myší, byl každý snímek SEE systémem opakovaně analyzován. V našem případě jsme zvolili vždy 5 měření na jedné kapce. Pro každý vzorek tak bylo zjištěno 20 hodnot kontaktních úhlů. Výsledné hodnoty kontaktních úhlu a povrchových napětí jsou zaznamenané v tabulce výsledků 3.4.

Měření kontaktních úhlů probíhala bez větších výsledkových „výkyvů“, o čemž svědčí i hodnoty směrodatných odchylek, které v žádném měření nepřekročily hodnotu 1.

3.3 Vyhodnocení povrchových napětí na modifikovaných destičkách

Hodnoty volné povrchové energie byly vypočteny pomocí tří modelů (WU, Li-Neumann a Kwok-Neumann) Jako výchozí pro porovnávání povrchového napětí měřených vzorků, byl použit jednofázový Kwok Neumannův model, jelikož výsledné hodnoty tohoto modelu se nacházejí vždy v rozmezí mezi hodnotami WU modelu a Li-Neumann modelu. Jako ukázkový příklad této skutečnosti, je uvedena tabulka 3.3 s hodnotami povrchových napětí pro první modifikovaný vzorek č. 5.:

Tabulka 3.3: hodnoty povrchových napětí určené všemi modely pro vzorek 5

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m ⁻¹]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	49,98	50	1
	2	55,46		
	3	47,12		
	4	48,56		
Li-Neumann	1	54,37	54,6	0,9
	2	58,44		
	3	52,34		
	4	53,33		
Kwok-Neumann	1	53,92	54,2	0,9
	2	58,11		
	3	51,86		
	4	52,92		

Jelikož jsme prováděli měření kontaktních úhlů na každém vzorku 4x na čtyřech různých místech, byly také pro každý model výpočtu získány čtyři hodnoty volné povrchové energie. Celkem tedy software SEE Systém vyhodnotil pro každý vzorek 12 hodnot povrchového napětí, kde byl vždy z jednoho modelu vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka k danému modelu. Všechny naměřené hodnoty jsou zaznamenány v jednotlivých tabulkách ve druhé příloze diplomové práce.

3.4 Přehled naměřených výsledků

Tabulka 3.4: Přehled výsledků – kontaktní úhly a povrchové napětí

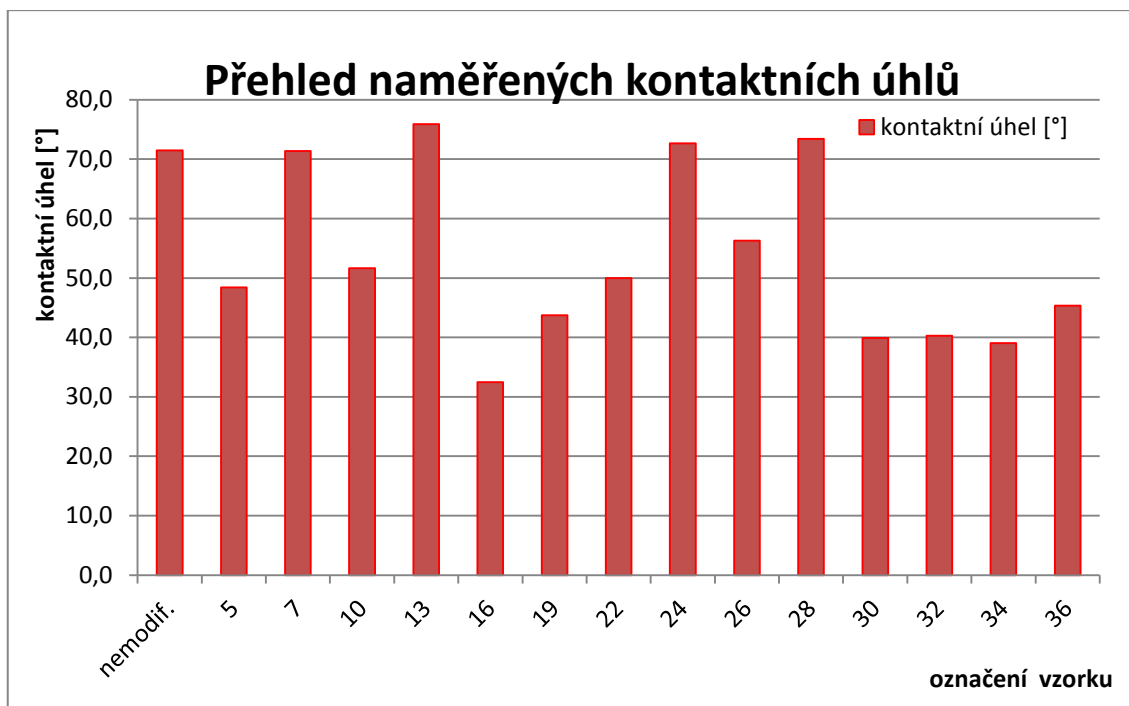
označení vzorku	kontaktní úhel [°]	směrodat. odchylka	povrchové napětí [mN.m ⁻¹]	směrodat. odchylka
nemodif.	71,5	0,3	41	1
5	48,4	0,6	54,2	0,9
7	71,4	0,3	40,2	0,4
10	51,7	0,5	52,3	0,8
13	76	1	37	2
16	32,4	0,5	63,1	0,6
19	43,7	0,8	57	1
22	50,0	1,3	53	2
24	72,7	0,7	39	1
26	56	1	49	2
28	73,4	0,8	39	1
30	39,9	0,5	59,2	0,6
32	40	1	59	2
34	39,1	0,5	59,6	0,7
36	45,3	0,4	56,0	0,5

První sloupec tabulky 3.4 označuje číslo vzorku. Vzorek s označením „nemodif.“ je referenční vzorek, který nebyl modifikací upraven. Z tabulky 3.4 je patrné, že nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku s označením 13 a to 76 °. Tento vzorek byl modifikován průtokem 60 scfh dodávanou vlhkostí do výboje a i v případě měření Jaroslava Kaly disponoval tento vzorek jednou z nejvyšších naměřených hodnot.

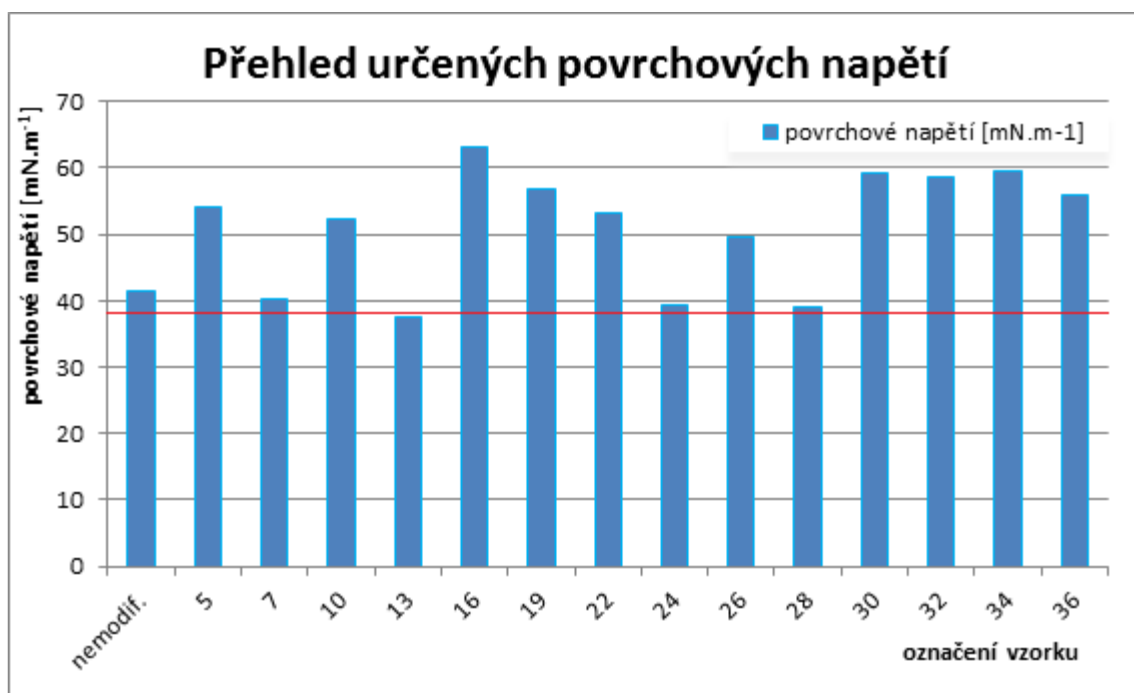
V případě absolutní čistoty a ideálních podmínek by na polyetyleny mohl kontaktní úhel kapaliny dosahovat až hodnoty 90°.

Naopak nejnižší hodnoty kontaktních úhlů byly naměřeny u vzorku číslo 16. Velmi podobných výsledků dosáhly také poslední čtyři vzorky. Tyto destičky byly modifikovány pod různými průtoky (30, 40, 50 a 60 scfh) avšak společný parametr modifikace měli tyto vzorky vlhkost pracovního prostředí V4 - probublávání pod výboj a jako všechny vzorky byly ve vzdálenosti 1.5 cm od pouzdra trysky.

Naprosto nejnižší hodnota 32,4°, kterou vykázal vzorek 16, byl upraven při průtoku 40scfh, doba opracování plazmatem byla 30 sekund a vlhkost pracovního prostředí V2 - modifikace v lázni destilované vody s průtokem 40scfh.



Obrázek 3.3: Grafický přehled kontaktních úhlů



Obrázek 3.4: Grafický přehled povrchových napětí

Na grafech 3.3 a 3.4 je zřejmé, že čím větší kontaktní úhel byl naměřen, tím menší povrchovou energií vzorek disponuje. Tudíž můžeme konstatovat, že čím více byla polyethanolová destička ovlivněna plazmatickým výbojem, tím více se zvětšilo povrchové napětí a zároveň se zvýšila povrchová přilnavost neboli adheze. Po zvýšení povrchového napětí se tedy vzorek stává „hydrofilnějším“.

Pokud vezmeme v úvahu, že všeobecná limitní hodnota pro přilnavost je stanovena na 38 mN/m (v grafu 3.4 je tato hranice vyznačena červenou linií), pak se při našem experimentu dostal pod tuto hranici pouze vzorek 13, u kterého byla naměřena hodnota povrchového napětí 37°. O tomto vzorku tedy můžeme mluvit jako o nepřilnavém, vodu mírně odpuzující a tedy nepatrně hydrofobním. Podobný výsledek byl očekáván také u nemodifikovaného vzorku, ale jak už bylo v práci uvedeno, tento vzorek při měření vykazoval nepatrně nestandardní hodnoty a nenaměřili jsme tedy na tomto vzorku nejvyšší hodnoty kontaktních úhlů.

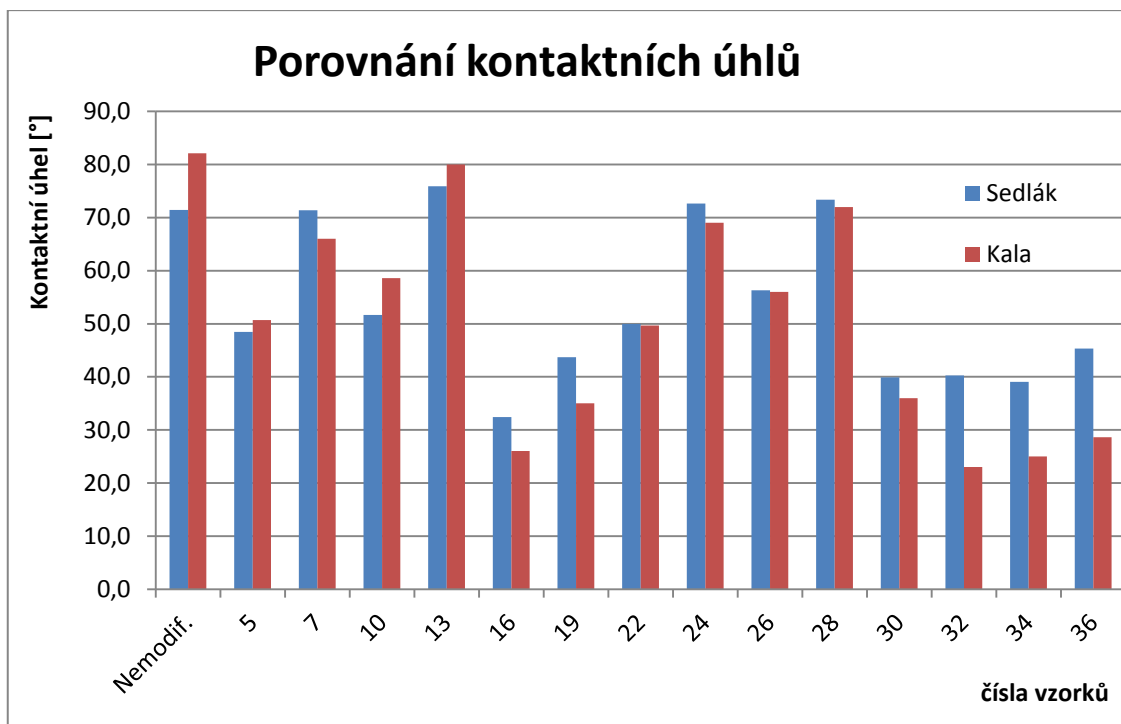
3.5 Porovnání naměřených výsledků s původními hodnotami

Jak už bylo několikrát uvedeno, měřené vzorky byly použity jako výchozí z práce Jaroslava Kaly. Všechny vzorky byly vytvořeny a ovlivněny v červenci 2011. Abychom potvrdili fakt, že polyetylenové destičky jakožto plasty, mají tendenci pomalého návratu hodnot povrchového napětí k původnímu stavu, byly vlastnosti vybraných destiček v této diplomové práci s odstupem devíti měsíců znovu přeměřeny.

Tabulka 3.5: Porovnání výsledků Sedlák - Kala

čísla vzorků	Aritmet. průměr kontakt. úhlu [°]	směrodat. odchylka	J.Kala- naměřený úhel [°]	směrodat. odchylka
Nemodif.	71,5	0,3	82,1	0,7
5	48,4	0,6	50,7	1
7	71,4	0,3	66	2
10	51,7	0,5	58,6	0,7
13	76	1	80	2
16	32,4	0,5	26	1
19	43,7	0,8	35	3
22	50,0	1,3	49,7	0,8
24	72,7	0,7	69	2
26	56	1	56	6
28	73,4	0,8	72	1
30	39,9	0,5	36	2
32	40	1	23,0	0,9
34	39,1	0,5	25	2
36	45,3	0,4	28,6	0,5

V tabulce 3.5 jsou porovnávány pouze hodnoty kontaktních úhlů, které se při obou experimentech měřily přímou metodou – pozorováním sedící kapky.



Obrázek 3.5: Porovnání hodnot kontaktních úhlů

V grafu 3.5 - porovnání výsledků s původně naměřenými hodnotami je nejlépe patrné, že u obou experimentů - jak současného, tak provedeného Jaroslavem Kalou, jsou hodnoty u každého vzorku velice podobné. Nejvíce patrné rozdíly v hodnotách kontaktních úhlů, jsou zřejmé u posledních tří vzorků 32, 34 a 36. U těchto polyethylenových destiček se nejvíce projevila tendence pomalého návratu hodnot povrchového napětí k původnímu stavu. Již po 9 měsících se tedy například u vzorku s označením 32 zvětšila hodnota kontaktního úhlu mezi pevným vzorkem a kapalinou o 74%. Jako vzorek s téměř neměnnými vlastnostmi můžeme označit exemplář s číslem 22, který si zachoval prakticky neměnné vlastnosti a i při dalším měření vykazoval hodnotu kontaktního úhlu na hranici 50° . U tohoto vzorku se logicky neměnilo ani povrchové napětí, které jsme vyhodnotili na $53 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Modifikace tohoto nejstálějšího vzorku byla provedena plazmovým výbojem bez přidávané vlhkosti V1 s průtokem 30 scfh. Ostatní parametry byly samozřejmě neměnné jako u všech vzorků, to znamená tryskou ve vzdálenosti 1,5 cm od vzorku po dobu 30s.

3.6 Měření doby vsáknutí do povrchu prášku

Nasákavost prášků se měří v klidové poloze, to znamená ve vodorovném stavu, kdy se na povrch vytlačené tabletky prášku nanese kapička vody o přesně definovaném objemu

a za pomoci kamery, či fotoaparátu sledujeme tvar, kontaktní úhel a zakulacení kapky až do úplného vsáknutí do povrchu.

Nejprve byl měřen vzorek nemodifikovaný vzorek ZS. Následně probíhalo měření na dalších třech vzorcích T1, T2 a T3. Tyto vzorky byly modifikovány po dobu 1, 5 a 10 minut. Modifikace vzorků probíhala tak, že měřený prášek talcit byl modifikován mikrovlnným výbojem za sníženého tlaku po dobu 1 minuty, poté byla část prášku odebrána a tento vzorek byl pojmenován T1. V případě vzorku T2 bylo odebrání provedeno po 5 minutách a poslední měřený vzorek byl upravovaný po dobu 10 min. Vzorky a doba jejich modifikace je zaznamenána v tabulce č. 3.2.

Povrch tablety byl vždy před měřením upraven a urovnán setřením prostřednictvím pomocné karty. Toto zarovnání nám zamezilo tomu, aby na povrchu tabletky byly v prášku póry, které by výrazným způsobem urychlily vsakování kapičky do měřeného vzorku.

Na takto vytvořený vzorek byla mikropipetou nanесena kapka o objemu 10 μl a pomoci zaostřovacích a polohovacích šroubů na stolku SEE systému nastavena kapka přibližně na střed snímaného obrázku, který se nám zobrazuje pomoci software. Po zaostření se okamžitě nastavilo snímání CCD kamerou, která po zvoleném časovém úseku vytvořila snímek snímané kapičky. U všech měřených vzorků, byla určena doba snímání po každých 60 sekundách. Z vytvořených snímků se následně určil právě poslední, na kterém byl ještě okem zaznamatelný zbytek nevsáknuté kapičky. Mnohdy se při měření stávalo, že při nanášení snímaná kapička posunula na vytvořené tabletce a na jejím povrchu se částečně nalepilo nepatrné množství měřeného vzorku. Z tohoto důvodu bylo při měření také velice důležité, aby celý měřicí systém byl v naprosto vodorovné poloze. Průběh snímání je částečně zobrazen na následujících třech obrázcích. Na obrázku 3.6 je snímek kapičky vody těsně po nanесení na tabletu talcitu, na prostředním je průběh měření přesně v polovině a na posledním snímku již není kapička vody patrná – celá se vsákla do měřeného prášku.



Obrázek 3.6: kapka po nanesení Obrázek 3.7: Postupné vsakování Obrázek 3.8: Konec měření

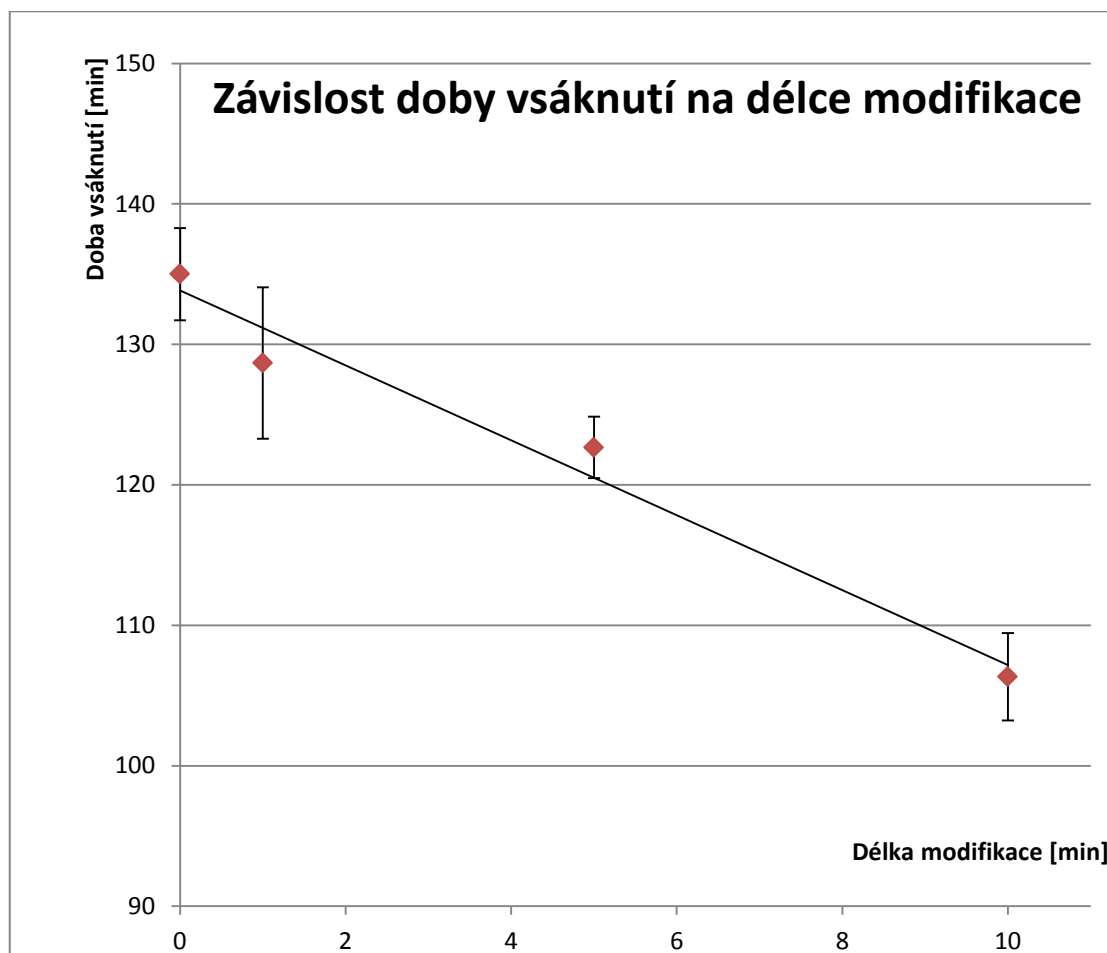
Na obrázku 3.7 můžeme již sledovat proces postupného vsakování tekutiny do povrchu stlačeného prášku. Tato fotografie byla úmyslně použita z důvodu, že byl experiment, právě ve své polovině – po cca 60 minutách. A na posledním snímku 3.8 již není na měřeném povrchu patrná žádná část nanesené kapičky, proto můžeme měření vzorku ukončit a zaznamenat výslednou dobu vsakování, za kterou se celý objem kapičky vody vsákl do povrchu.

Pro každý vzorek prášku (přehled vzorků uveden v tabulce 3.2) byl experiment proveden třikrát, pokaždé na nově vytvořené tabletě, tak aby nedocházelo ke zkreslování výsledků vlhkostí vzniklou z již vsáknuté kapaliny.

Tabulka 3.6: Přehled výsledků – nasákavost prášků

Délka modifikace [min]	Vzorek	Měření č.	Doba vsáknutí [min]	Průměr. [min]	Odchylka
0	ZS	I.	126	135	3
		II.	143		
		III.	136		
1	T1	I.	140	129	5
		II.	113		
		III.	133		
5	T2	I.	118	123	2
		II.	121		
		III.	129		
10	T3	I.	115	106	3
		II.	105		
		III.	99		

Po zcela úplném vsáknutí kapaliny do povrchu tablety se někdy stávalo, že po kapičce zůstala jakási malá skořápka. Tento úkaz vznikl díky tomu, že při nanášení se kapička vody nepatrně pohnula a částečně na sebe „nabalila“ malé množství tohoto velice jemného prášku. Při ukončování měření bylo tedy vhodné brát tuto skutečnost na vědomí, aby nedocházelo ke zkreslování naměřených výsledků.



Obrázek 3.9: Graf závislosti doby vsáknutí na délce modifikace

Z grafu 3.9 je zřejmé, že s rostoucí délkou modifikace vzorků se téměř lineárně snižovala doba vsakování kapaliny. Tento jev potvrzovala všechna měření na vzorcích. Nejpresněji probíhala měření na vzorku T2 modifikovaném po dobu pěti minut. Zde se naměřené časy lišily celkem do 10 minut, což je při měření trvajícím přes dvě hodiny zanedbatelné. Největší výchyly byly zaznamenány u vzorku T1, který byl ovlivněn pouhým minutovým zářením. Zde byly odchylky od jednotlivých měření výraznější, což mohlo být způsobeno nepatrně pórovitým povrchem tablety při některém měření.

Pak mohlo nastat rychlejší vsáknutí kapaliny. Zajímavé by jistě bylo pokračování v experimentu se vzorky s délkou modifikace přesahující hodnotu 10 minut. Při delších časech modifikace, ovšem firmy zabývající se touto úpravou, pak nejsou schopny z časových důvodů dodávat větší množství materiálu.

Modifikace tepelně citlivých materiálů, jako jsou právě polymery, je řešena použitím studených plazmových výbojů. Důležitým faktorem při povrchové modifikaci je kontakt povrchu polymeru s plazmou. Použití stejné technologie zpracování plastů, je také možné využít při výrobě dílů s vloženými součástmi jako např. ventil, výpušť apod., kde velmi dobrá adheze mezi jednotlivými díly bude hrát významnou roli. Například při výrobě palivových nádrží pomocí této technologie přichází v úvahu možnost využití modifikovaného prášku jako adhezní vnitřní vrstvy pro ochranné bariéry nepropouštějící páru. [14]

Materiály se modifikují jako prášky především proto, že úprava materiálu v této formě je pro složitější tvary lépe proveditelná. Při následném tavení si totiž vzniklá deska zachovává naprosto totožné povrchové vlastnosti.

Kapitola 4

Závěr

Práce je především zaměřena na měření povrchové energie ovlivněných vzorků. Jako měřené vzorky byly použity polyethylenové destičky, které byly vyrobeny a různými způsoby ovlivněny pro účely diplomové práce Jaroslava Kaly. Tyto vzorky byly modifikovány autorem práce v červenci roku 2011.

V teoretické části této diplomové práce je uveden přehled všech důležitých témat, týkajících se povrchové energie, jejího měření a vyhodnocení. Jelikož se jednalo se o nepřímou metodu stanovení velikosti volné povrchové energie, jsou v práci také popsány tři použité modely pro určení výsledné volné povrchové energie. Naměřené kontaktní úhly a z nich určená povrchová energie jsou zaznamenány v tabulce 3.4. Graficky znázorněné výsledky nalezneme v grafech 3.3 a 3.4, kde je nejlépe patrné, že s rostoucí povrchovou energií pevných materiálů se kontaktní úhel zmenšuje. Největší naměřený kontaktní úhel byl samozřejmě očekáván u nemodifikovaného vzorku, ovšem vnějším poškozením, nebo změnami vlastností povrchu destičky při uchovávání a provádění měření, se předpoklad nepotvrdil a na této destičce nakonec nebyl naměřen největší kontaktní úhel a nejmenší povrchová energie. Nejnižší povrchovou energií nakonec vykázal vzorek 13.

Cílem této práce bylo zjistit pomocí metody založené na velikosti kontaktního úhlu, jak se postupem času mění volná povrchová energie materiálů, které byly ovlivněny modifikací plazmovým výbojem. Z naměřených dat vyplývá, že čím více byla zvýšená povrchová energie materiálu a zároveň snížen kontaktní úhel mezi vodou a vzorkem, tím více materiál o své upravené povrchové vlastnosti přicházel. U plastů se totiž může projevit tendence pomalého návratu hodnot povrchového napětí k původnímu stavu. Tento jev byl nejvíce prokazatelný u posledních tří vzorků (č. 32, 34, 36), kde se hodnota kontaktního úhlu materiálu zvýšila pokaždé téměř o 60%. U vzorku 32, který byl původně modifikován nejvíce, se nyní tato hodnota zvýšila dokonce o 74%. Vzorek s téměř neměnnými vlastnostmi byl vyhodnocen s číslem 22, který si zachoval prakticky neměnné vlastnosti a i při dalším měření vykazoval hodnotu kontaktního úhlu stále téměř stejnou.

Ve druhém experimentálním měření nasákavosti prášků bylo ověřeno, že čím delší dobu byl vzorek polyethylenového prášku modifikován, tím se razantně zvyšovalo povrchové napětí měřeného prášku a v závislosti na něm se i krátí doba vsáknutí kapičky vody do něj. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v tabulce 3.6. Jistě i v tomto případě by bylo vhodné po určitém období otestovat stárnutí vzorků.

Seznam obrázků

2.1: Mince na hladině vody (převzato z [1]).....	10
2.2: Kapka kapaliny na tuhém povrchu.....	12
2.3: Vymezení kontaktního úhlu na rozhraní tří skupenství.....	13
2.4: Málo smáčivý povrch (převzato z [6]).....	13
2.5: Dokonale smáčivý povrch (převzato z [6]).....	14
2.6: Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení (převzato z [3]).....	16
2.7: Kontaktní úhel dobře smáčeující kapaliny	17
2.8: Zařízení SEE system (převzato z [4]).....	19
2.9: Popis zaostřování CCD kamery (převzato z [10]).....	20
2.10: Parametry pro určení velikosti kontaktního úhlu.....	23
2.11: Kapička vody nanesená na vzorek.....	23
2.12: Označení bodů na kapce.....	24
2.13: Vyhodnocení kontaktního úhlu pro smáčivý povrch.....	24
2.14: Vyhodnocení kontaktního úhlu pro nesmáčivý povrch.....	24
3.1: Plamínkový výboj Gliding arc při průtoku 30 scf (převzato z [8]).....	30
3.2: Tvoření filamentů Gliding arc při průtoku 60 scfh (převzato z [8]).....	31
3.3: Grafický přehled kontaktních úhlů.....	35
3.4: Grafický přehled povrchových napětí.....	35
3.5: Porovnání hodnot kontaktních úhlů.....	37
3.6: Kapka po nanesení.....	39
3.7: Postupné vsakování	39
3.8: Konec měření.....	39
3.9: Graf závislosti doby vsáknutí na délce modifikace.....	40

Seznam tabulek

3.1: Přehled vzorků – polyethylenových destiček.....	28
3.2: Přehled vzorků – prášky „talcit“.....	31
3.3: Hodnoty povrchových napětí určené všemi modely pro vzorek 5.....	33
3.4: Přehled výsledků – kontaktní úhly a povrchové napětí.....	34
3.5: Porovnání výsledků Sedlák – Kala.....	36
3.6: Přehled výsledků – nasákavost prášků.....	39

Seznam příloh

Příloha 1 – naměřené výsledky kontaktních úhlů.....	48
Příloha 2 – Určené povrchové napětí všemi použitými modely.....	52

5 Literatura

- [1] FyzWeb URL: <<http://fyzweb.cuni.cz/dilna/krouzky/povrch/povrch.htm>>
[cit. 2012-10-28]
- [2] Wikipedia URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle/> [cit. 2012-10-28]
- [3] Úhel smáčení.
URL:<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/uhel_smaceni.html>
[cit. 2012-10-02]
- [4] ChemPoint URL:<<http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>> [cit. 2012-10-19]
- [5] Kříž, M.: Hydrofilita a hydrofobicita jako klíč k řízení vlastností povrchů.
Diplomová práce. PřF MU Brno, 2009.
- [6] Smáčivost povrchů 3D objektů
URL:<<http://www.surface-treat.com/?q=smacivost-3d-objekty>> [cit. 2012-11-12]
- [7] Buršíková, V., Surface Energy Evaluation of PlasmaTreatedMaterials by
Contact Angle Measurement. Brno: Vydavatelství MU, 2004.
- [8] Jaroslav Kala, Gliding arc, Diplomová práce. Pedagogická fakulta JČU v ČB 2011.
- [9] Neumann, Wilhelm A. a Spelt, Jan K. Applied surface thermodynamics.
New York : Marcel Dekker, 1996. 0824790960.
- [10] SeeSystem. Advex Instruments - SeeSystem. URL:<http://www.advex-instruments.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=1&Itemid=26>
[cit. 2012-11-20]
- [11] Erika Mechlová Molekulová fyzika 1. Ostrava: Ediční středisko, 2004.
ISBN 80-7042-989-5

[12] Meloun, M., Militký, J.: Statistické zpracování experimentálních dat. VIP, Praha, 1998.

[13] Holub J., Smáčivost povrchů vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin, Bakalářská práce, PřF MU Brno, 2010.

[14] Plazmově upravené práškové materiály a jejich využití

URL:< <http://www.istrojirenstvi.cz/materialy/precist.php?nazev=plazmove-upravene-praskove-materialy-a-jejich-vyuziti&id=63> /> [cit. 2012-12-03]

Příloha 1 – Naměřené výsledky kontaktních úhlů

Tabulka P1.1: nemodifikovaný vzorek

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	68,0	68,5	0,2
	2.	67,7		
	3.	68,4		
	4.	69,8		
	5.	68,7		
2. kapka	1.	73,3	73,2	0,3
	2.	73,5		
	3.	73,9		
	4.	73,6		
	5.	71,5		
3. kapka	1.	74,5	73,3	0,3
	2.	73,9		
	3.	73,7		
	4.	73,0		
	5.	71,5		
4. kapka	1.	69,9	70,8	0,2
	2.	71,7		
	3.	70,5		
	4.	71,2		
	5.	70,8		
Celkový průměr vzorku:		71,5	Celková odchylka: 0,3	

Tabulka P1.2: vzorek č. 5

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	49,0	48,86	0,03
	2.	48,9		
	3.	48,9		
	4.	48,7		
	5.	48,8		
2. kapka	1.	41,4	41,8	0,3
	2.	41,7		
	3.	40,5		
	4.	42,9		
	5.	42,3		
3. kapka	1.	53,6	52,4	0,3
	2.	51,4		
	3.	53,3		
	4.	51,0		
	5.	52,9		
4. kapka	1.	50,4	50,7	0,2
	2.	50,2		
	3.	50,8		
	4.	50,5		
	5.	51,5		
Celkový průměr vzorku:		48,4	Celková odchylka: 0,6	

Tabulka P1.3: vzorek č. 7

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	70,8	70,6	0,2
	2.	70,7		
	3.	69,6		
	4.	70,5		
	5.	71,3		
2. kapka	1.	72,7	72,5	0,2
	2.	72,4		
	3.	72,7		
	4.	73,3		
	5.	71,2		
3. kapka	1.	74,6	73,3	0,4
	2.	73,6		
	3.	71,2		
	4.	74,1		
	5.	72,8		
4. kapka	1.	67,5	69,2	0,5
	2.	67,3		
	3.	70,1		
	4.	70,9		
	5.	70,4		
Celkový průměr vzorku:		71,4	Celková odchylka: 0,3	

Tabulka P1.4: vzorek č. 10

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	51,9	51,2	0,2
	2.	50,2		
	3.	50,7		
	4.	51,6		
	5.	51,7		
2. kapka	1.	48,1	47,5	0,2
	2.	47,6		
	3.	48,0		
	4.	46,4		
	5.	47,5		
3. kapka	1.	57,2	57,0	0,4
	2.	57,1		
	3.	57,6		
	4.	54,8		
	5.	58,4		
4. kapka	1.	51,2	50,9	0,4
	2.	49,6		
	3.	49,8		
	4.	50,5		
	5.	53,2		
Celkový průměr vzorku:		51,7	Celková odchylka: 0,5	

Tabulka P1.5: vzorek č. 13

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	80,0	78,7	0,6
	2.	76,1		
	3.	77,4		
	4.	81,5		
	5.	78,3		
2. kapka	1.	86,7	85,3	0,5
	2.	85,8		
	3.	83,2		
	4.	86,9		
	5.	83,8		
3. kapka	1.	75,7	74,8	0,4
	2.	75,5		
	3.	75,9		
	4.	73,9		
	5.	72,8		
4. kapka	1.	64,1	64,8	0,4
	2.	63,0		
	3.	65,7		
	4.	65,9		
	5.	65,5		
Celkový průměr vzorku:		76	Celková odchylka:	1

Tabulka P1.6: vzorek č. 16

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	34,6	36,1	0,6
	2.	39,3		
	3.	35,9		
	4.	35,9		
	5.	34,7		
2. kapka	1.	31,4	30,6	0,2
	2.	30,7		
	3.	29,7		
	4.	30,3		
	5.	30,8		
3. kapka	1.	30,4	28,8	0,3
	2.	27,9		
	3.	29,3		
	4.	28,7		
	5.	27,9		
4. kapka	1.	34,4	34,3	0,3
	2.	35,4		
	3.	32,9		
	4.	34,8		
	5.	33,9		
Celkový průměr vzorku:		32,4	Celková odchylka:	0,5

Tabulka P1.7: vzorek č. 19

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	46,6	46,7	0,4
	2.	44,9		
	3.	47,0		
	4.	48,9		
	5.	46,3		
2. kapka	1.	50,3	50,2	0,2
	2.	49,3		
	3.	50,2		
	4.	51,4		
	5.	50,0		
3. kapka	1.	41,4	41,5	0,2
	2.	41,5		
	3.	40,5		
	4.	41,7		
	5.	42,3		
4. kapka	1.	36,4	36,4	0,3
	2.	36,3		
	3.	37,0		
	4.	34,9		
	5.	37,5		
Celkový průměr vzorku:		43,7	Celková odchylka:	0,8

Tabulka P1.8: vzorek č. 22

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	56,5	55,6	0,4
	2.	53,9		
	3.	54,4		
	4.	55,9		
	5.	57,2		
2. kapka	1.	52,3	52,0	0,3
	2.	51,1		
	3.	52,7		
	4.	51,0		
	5.	52,9		
3. kapka	1.	57,6	56,5	0,4
	2.	57,9		
	3.	56,7		
	4.	54,2		
	5.	56,3		
4. kapka	1.	37,6	35,7	0,4
	2.	33,6		
	3.	35,0		
	4.	36,2		
	5.	36,3		
Celkový průměr vzorku:		50,0	Celková odchylka:	1,3

Tabulka P1.9: vzorek č. 24

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	78,2	73,8	0,8
	2.	72,7		
	3.	71,9		
	4.	73,4		
	5.	72,7		
2. kapka	1.	80,8	78,9	0,5
	2.	80,4		
	3.	77,1		
	4.	78,2		
	5.	77,9		
3. kapka	1.	67,0	66,9	0,4
	2.	64,8		
	3.	67,6		
	4.	67,8		
	5.	67,4		
4. kapka	1.	66,4	71,0	0,9
	2.	71,3		
	3.	69,8		
	4.	74,5		
	5.	73,2		
Celkový průměr vzorku:		72,7	Celková odchylka: 0,7	

Tabulka P1.10: vzorek č. 26

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	48,6	50,9	0,5
	2.	49,8		
	3.	51,9		
	4.	52,9		
	5.	51,3		
2. kapka	1.	55,8	56,7	0,3
	2.	55,6		
	3.	57,9		
	4.	56,1		
	5.	58,0		
3. kapka	1.	65,8	67,5	0,4
	2.	68,5		
	3.	67,6		
	4.	68,8		
	5.	66,6		
4. kapka	1.	51,9	50,1	0,7
	2.	52,5		
	3.	49,2		
	4.	46,9		
	5.	50,0		
Celkový průměr vzorku:		56	Celková odchylka: 1	

Tabulka P1.11: vzorek č. 28

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	76,3	77,6	0,4
	2.	75,6		
	3.	78,4		
	4.	78,6		
	5.	78,9		
2. kapka	1.	72,6	74,9	0,6
	2.	75,2		
	3.	75,9		
	4.	77,6		
	5.	73,4		
3. kapka	1.	74,8	75,7	0,5
	2.	75,4		
	3.	78,1		
	4.	74,1		
	5.	75,9		
4. kapka	1.	66,8	65,4	0,4
	2.	66,3		
	3.	65,9		
	4.	63,8		
	5.	64,1		
Celkový průměr vzorku:		73,4	Celková odchylka: 0,8	

Tabulka P1.12: vzorek č. 30

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	34,8	35,9	0,3
	2.	35,3		
	3.	36,4		
	4.	36,1		
	5.	37,0		
2. kapka	1.	37,1	39,0	0,9
	2.	35,2		
	3.	40,8		
	4.	42,3		
	5.	39,7		
3. kapka	1.	43,1	43,4	0,5
	2.	45,8		
	3.	42,6		
	4.	44,6		
	5.	41,1		
4. kapka	1.	42,6	41,2	0,6
	2.	43,0		
	3.	40,3		
	4.	38,4		
	5.	41,7		
Celkový průměr vzorku:		39,9	Celková odchylka: 0,5	

Tabulka P1.13: vzorek č. 32

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	30,8	31,9	0,3
	2.	32,7		
	3.	31,1		
	4.	32,0		
	5.	32,8		
2. kapka	1.	30,7	32,5	0,5
	2.	31,0		
	3.	32,4		
	4.	34,9		
	5.	33,6		
3. kapka	1.	38,8	41,2	0,6
	2.	43,8		
	3.	40,0		
	4.	40,8		
	5.	42,8		
4. kapka	1.	56,4	55,5	0,3
	2.	55,3		
	3.	56,5		
	4.	55,1		
	5.	54,2		
Celkový průměr vzorku:		40	Celková odchylka:	1

Tabulka P1.14: vzorek č. 34

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	47,3	44,5	0,5
	2.	44,9		
	3.	43,1		
	4.	43,7		
	5.	43,4		
2. kapka	1.	35,4	37,4	0,4
	2.	37,4		
	3.	36,9		
	4.	38,9		
	5.	38,4		
3. kapka	1.	36,4	36,6	0,4
	2.	38,5		
	3.	36,6		
	4.	34,5		
	5.	37,0		
4. kapka	1.	38,5	37,8	0,3
	2.	38,9		
	3.	37,6		
	4.	36,4		
	5.	37,5		
Celkový průměr vzorku:		39,1	Celková odchylka:	0,5

Tabulka P1.15: vzorek č. 36

	měření číslo	kontaktní úhel [°]	aritmetický průměr [°]	směrodat. odchylka
1. kapka	1.	47,6	45,6	0,5
	2.	44,3		
	3.	47,1		
	4.	45,8		
	5.	43,4		
2. kapka	1.	44,0	45,9	0,3
	2.	46,0		
	3.	46,6		
	4.	45,8		
	5.	47,0		
3. kapka	1.	48,5	47,8	0,3
	2.	48,5		
	3.	46,4		
	4.	47,0		
	5.	48,8		
4. kapka	1.	42,6	42,0	0,5
	2.	40,3		
	3.	40,3		
	4.	43,1		
	5.	43,6		
Celkový průměr vzorku:		45,3	Celková odchylka:	0,4

Příloha 2 – Určené povrchové napětí všemi použitými modely

Tabulka P2.1: nemodifikovaný vzorek

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	39,03	33	1
	2	29,56		
	3	30,14		
	4	34,23		
Li-Neumann	1	46,4	42	1
	2	39,2		
	3	39,66		
	4	42,81		
Kwok-Neumann	1	45,79	41	1
	2	38,51		
	3	38,97		
	4	42,16		

Tabulka P2.2: vzorek č. 5

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	49,98	50	1
	2	55,46		
	3	47,12		
	4	48,56		
Li-Neumann	1	54,37	54,6	0,9
	2	58,44		
	3	52,34		
	4	53,33		
Kwok-Neumann	1	53,92	54,2	0,9
	2	58,11		
	3	51,86		
	4	52,92		

Tabulka P2.3: vzorek č. 7

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	32,32	31,7	0,5
	2	30,79		
	3	30,18		
	4	33,38		
Li-Neumann	1	41,33	40,8	0,4
	2	40,18		
	3	39,70		
	4	42,16		
Kwok-Neumann	1	40,72	40,2	0,4
	2	39,53		
	3	39,01		
	4	41,50		

Tabulka P2.4: vzorek č. 10

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	48,15	48	1
	2	51,07		
	3	43,40		
	4	48,40		
Li-Neumann	1	53,03	52,0	0,8
	2	55,21		
	3	49,60		
	4	53,22		
Kwok-Neumann	1	52,61	52,3	0,8
	2	54,74		
	3	49,09		
	4	52,80		

Tabulka P2.5: vzorek č. 13

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	26,05	28	2
	2	21,29		
	3	29,03		
	4	36,96		
Li-Neumann	1	36,3	38	2
	2	32,14		
	3	38,78		
	4	44,28		
Kwok-Neumann	1	35,71	37	2
	2	31,63		
	3	38,09		
	4	44,28		

Tabulka P2.6: vzorek č. 16

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	59,49	61,8	0,7
	2	63,02		
	3	64,05		
	4	60,71		
Li-Neumann	1	61,41	63,3	0,6
	2	64,22		
	3	65,04		
	4	62,36		
Kwok-Neumann	1	61,2	63,1	0,6
	2	64,07		
	3	64,86		
	4	62,22		

Tabulka P2.7: vzorek č. 19

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	51,63	54	2
	2	48,9		
	3	55,67		
	4	59,27		
Li-Neumann	1	55,61	57	1
	2	53,17		
	3	58,59		
	4	61,24		
Kwok-Neumann	1	55,16	57	1
	2	53,17		
	3	58,26		
	4	61,02		

Tabulka P2.8: vzorek č. 22

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	44,70	49	2
	2	47,59		
	3	43,77		
	4	59,71		
Li-Neumann	1	50,54	54	2
	2	55,78		
	3	49,87		
	4	61,57		
Kwok-Neumann	1	50,00	53	2
	2	52,37		
	3	49,31		
	4	61,37		

Tabulka P2.9: vzorek č. 24

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	29,75	31	1
	2	25,85		
	3	35,22		
	4	31,93		
Li-Neumann	1	39,36	40	1
	2	36,13		
	3	43,61		
	4	41,03		
Kwok-Neumann	1	38,67	39	1
	2	35,54		
	3	42,92		
	4	40,42		

Tabulka P2.10: vzorek č. 26

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	48,37	44	2
	2	43,67		
	3	34,82		
	4	49,02		
Li-Neumann	1	53,20	50	2
	2	49,79		
	3	43,26		
	4	53,67		
Kwok-Neumann	1	52,78	49	2
	2	49,28		
	3	42,61		
	4	53,26		

Tabulka P2.11: vzorek č. 28

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	26,86	30	1
	2	28,85		
	3	28,30		
	4	36,51		
Li-Neumann	1	36,97	40	1
	2	38,63		
	3	38,19		
	4	44,57		
Kwok-Neumann	1	36,37	39	1
	2	37,94		
	3	37,50		
	4	43,94		

Tabulka P2.12: vzorek č. 30

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	59,6	56,8	0,8
	2	57,45		
	3	54,20		
	4	55,87		
Li-Neumann	1	61,49	59,4	0,6
	2	59,91		
	3	57,45		
	4	58,74		
Kwok-Neumann	1	61,29	59,2	0,6
	2	59,59		
	3	57,45		
	4	58,42		

Tabulka P2.13: vzorek č. 32

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	62,23	56	3
	2	61,79		
	3	55,84		
	4	44,63		
Li-Neumann	1	63,20	59	2
	2	63,26		
	3	58,72		
	4	50,50		
Kwok-Neumann	1	63,42	59	2
	2	63,07		
	3	58,40		
	4	49,96		

Tabulka P2.14: vzorek č. 34

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	53,41	57,4	0,9
	2	58,61		
	3	59,13		
	4	58,32		
Li-Neumann	1	56,86	59,8	0,7
	2	60,72		
	3	61,13		
	4	60,56		
Kwok-Neumann	1	56,56	59,6	0,7
	2	60,5		
	3	60,92		
	4	60,27		

Tabulka P2.15: vzorek č. 36

	číslo kapky	povrchové napětí [mN.m-1]	aritmet. průměr	směrodat. odchylka
Wu	1	52,53	52,7	0,6
	2	52,33		
	3	50,82		
	4	55,31		
Li-Neumann	1	56,27	56,4	0,4
	2	56,12		
	3	55,03		
	4	58,27		
Kwok-Neumann	1	55,85	56,0	0,5
	2	55,7		
	3	54,55		
	4	57,99		