

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Smáčivost vybraných polymerních folií

Monika Chládková

Bakalářská práce

2016

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Wettability of the selected polymeric foils

Monika Chládková

Bachelor work

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika Chládková**
Osobní číslo: **C13534**
Studijní program: **B2831 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**
Studijní obor: **Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**
Název tématu: **Smáčivost vybraných polymerních folií**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši o vybraných polymerních foliích.
2. Seznamte se s prací na optickém tenziometru Theta.
3. Změřte na vybraných polymerních foliích kontaktní úhly smáčení metodou přisedlé kapky.
4. Získané výsledky zpracujte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:


Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Eva Černošková, CSc.**
Společná laboratoř chemie pevných látek

Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

.....

Monika Chládková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Evě Černoškové, CSc. za odborné vedení při psaní této bakalářské práce, za její cenné rady a trpělivost při konzultacích. Ráda bych také poděkovala Ing. Petru Kutálkovi, Ph.D. a Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za odbornou asistenci při praktických měřeních. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při studiu.

Souhrn

Předmětem předložené bakalářské práce je měření smáčivosti povrchů komerčně dostupných polymerních folií a výpočet jejich celkové volné povrchové energie. Smáčivost byla zjišťována měřením kontaktního úhlu pomocí optického tenziometru metodou přisedlé kapky. Celková povrchová energie byla vypočítána Owens, Wendt, Rabel, Kaelbleovou (OWRK) metodou.

Před měřením folií byl optický tenziometr testován měřením kontaktního úhlu pěti standardních kapalin (glycerol, formamid a voda jako polární kapaliny, diiodmethan a α -bromnaftalen jako kapaliny disperzní) na povrchích dvou pevných látek – silikátového skla a monokrystalického křemíku (111).

Získaných zkušeností bylo využito pro měření smáčivosti komerčně dostupných polymerních folií (polytetrafluorethylen, polypropylen, polyethylentereftalát a polyetylen o vysoké hustotě). K měření kontaktního úhlu byl použit glycerol a diiodmethan.

Výsledky měření kontaktního úhlu byly porovnány s charakteristikami povrchu získanými pomocí mikroskopu atomárních sil, digitálního holografického mikroskopu a optického mikroskopu.

Klíčová slova: Polymerní folie, smáčivost, kontaktní úhel, povrchová energie pevných látek.

Summary

The subject of the bachelor thesis is the surface wettability measurements of the commercially available polymeric foils and the calculation of their total free surface energy. Wettability was determined by the measurements of the contact angle using the optical tensiometer by the sessile drop method. Total free surface energy was calculated by Owens, Wendt, Rabel, Kaelble (OWRK) method.

Prior to the polymeric foils measurements, the optical tensiometer was tested by the contact angle measurements of five standard liquids (glycerol, formamide and water as polar liquids, diiodomethane and α -bromonaphthalene as the dispersion ones) on the surfaces of two solids - silicate glass and single crystal silicon (111).

Experiences gained were used to measure the wettability of four commercially available polymeric foils (polytetrafluoroethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate and high-density polyethylene). There were used glycerol and diiodomethane for all measurements.

Obtained results of the contact angle were compared with the characteristics of the surface measured with an atomic force microscope, digital holographic microscope and optical microscope.

Keywords: Polymeric foils, wettability, contact angle, surface energy of solids.

Seznam použitých zkratek a symbolů

PTFE	- polytetrafluorethylen
HDPE	- vysokohustotní polyethylen
PP	- polypropylen
PET	- polyethylentereftalát
OWRK	- Owens, Wendt, Rabel, Kaelbleova metoda
θ	- kontaktní úhel
t	- čas
γ^{tot}	- celková povrchová energie (napětí) pevné (kapalné) fáze
γ^{p}	- polární komponenta povrchové energie (napětí) pevné (kapalné) fáze
γ^{d}	- disperzní komponenta povrchové energie (napětí) pevné (kapalné) fáze
γ_{sg}	- volná povrchová energie pevné fáze
γ_{ls}	- mezifázová energie kapalina-pevná látka
γ_{lg}	- povrchová energie kapalné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}$	- polární komponenta volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}$	- disperzní komponenta volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{h}}$	- vodíková vazba volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{i}}$	- indukční komponenta volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{ab}}$	- acido–bazická komponenta volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{s}}^{\text{0}}$	- zbývající interakce volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}$	- polární komponenta povrchové energie kapalné fáze
$\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}$	- disperzní komponenta povrchové energie kapalné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{acid}}$	- acidická komponenta volné povrchové energie pevné fáze
$\gamma_{\text{sg}}^{\text{base}}$	- bazická komponenta volné povrchové energie pevné fáze
γ_{crit}	- kritické povrchové napětí
AFM	- mikroskopie atomárních sil
DHM	- digitální holografická mikroskopie

Obsah

1. Úvod	11
2. Teoretická část	11
2.1. Polymerní folie.....	11
2.1.1. Výroba polymerních folií	14
2.1.2. Význam a využití polymerních folií.....	14
2.2. Povrchové napětí kapalin	14
2.3. Povrchová energie pevných látek.....	16
2.3.1. Metody stanovení volné povrchové energie pevných látek	16
2.3.1.1. Stanovení volné povrchové energie pevných látek pomocí měření kontaktního úhlu	17
2.3.1.2. Smáčivost.....	19
2.3.1.3. Úhel smáčení, Youngova rovnice smáčení rovinného pevného povrchu	19
2.4. Modely pro výpočet povrchové energie pevných látek	21
3. Experimentální část	25
3.1. Použité pevné materiály	25
3.1.1. Testovací materiály - silikátové sklo a monokrystalický křemík (111)	25
3.1.2. Polymerní folie	25
3.2. Použité kapaliny	26
3.3. Měření kontaktního úhlu optickým tenziometrem pomocí přisedlé kapky	27
3.4. Mikroskopie atomárních sil (AFM)	30
3.5. Digitální holografická mikroskopie (DHM)	31
4. Výsledky a diskuze.....	32
4.1. Měření kontaktních úhlů vybraných kapalin a výpočet povrchové energie silikátového skla a monokrystalického křemíku (111)	32
4.2. Měření kontaktních úhlů vybraných kapalin a výpočet povrchové energie polymerních folií.....	37
5. Závěr	46
6. Literatura	49

1. Úvod

Interakce mezi pevnou látkou a kapalinou hraje klíčovou roli v mnoha chemických a fyzikálních procesech. Řada technologických procesů, např. čištění, barvení, lepení a pájení je závislá na tom, jak dobře kapalina smáčí povrch pevné látky. Se smáčivostí se setkáváme i v běžném životě. Bývá charakterizována kontaktním úhlem neboli úhlem smáčení. Kontaktní úhel je jednou z mála přímo měřitelných vlastností rozhraní pevná látka - kapalina - plyn. Jedna z metod studia povrchů pevné fáze je monitorování dynamického chování malé kapky standardní kapaliny umístěné na povrchu pevné látky (metoda přisedlé, sedící kapky - Sessil drop). Metoda je založená na měření kontaktního úhlu, který je citlivý na povrch pevné látky. Výsledky této metody proto podávají informace o hrubosti a homogenitě povrchu pevné látky a o rychlosti roztékání kapaliny po jejím povrchu. Pomocí změřených kontaktních úhlů (pro minimálně dvě kapaliny) lze pomocí semi-empirických rovnic vypočítat volnou povrchovou energii pevné látky.

Přestože ani dnes není problematika povrchové energie pevných látek zcela objasněna, poznatky z této oblasti se již využívají v různých odvětvích. Využitím těchto poznatků lze docílit zlepšení vlastností materiálů a jejich použitelnosti.

Cílem této bakalářské práce je měření smáčivosti povrchů komerčně dostupných polymerních folií a zjištění jejich volné povrchové energie.

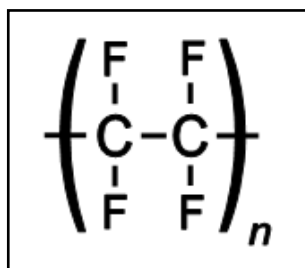
2. Teoretická část

2.1. Polymerní folie

Používání polymerů začalo prudce stoupat v třicátých letech 20. století. Staly se předmětem každodenní potřeby a od té doby se neustále vyvíjí. I proto se dnes používají mnohé metody, jak otestovat jejich kvalitu a jak využít jejich charakteristické vlastnosti při výrobě specifických produktů. V práci byly použity následující komerčně dostupné folie.

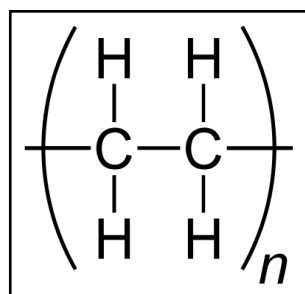
(i) Polytetrafluorethylen (PTFE), obr. 1, je především znám pod obchodním označením Teflon. Kombinace velké tepelné odolnosti a jeho schopností jako nekapalného maziva z teflonu učinila polymer užitečný v mnoha oblastech. V tenkých vrstvách se nanáší na jiné materiály, kterým tak propůjčuje nové vlastnosti

(hydrofobicita, kluznost atd.). V technické praxi jsou nejznámější samomazná třecí ložiska, poteflované pánve či tenké vrstvy na povrchu rypadel a buldozerů [1, 2].



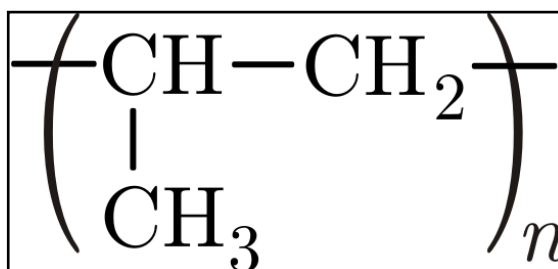
Obrázek 1 Strukturální vzorec PTFE.

(ii) Polyethylen (PE), obr. 2, má výbornou odolnost vůči nízkým teplotám. Vyrábí se z něho folie, trubky, pláště kabelů, kanystry atd. Existují dva základní typy polyethylenu, pro jejichž rozlišení máme různá kritéria. Podle míry linearity řetězců makromolekul se rozlišují dva základní druhy polyethylenu: PE-LD neboli LDPE (s nízkou hustotou) a PE-HD neboli HDPE (s vysokou hustotou). V této práci byl použit HDPE, který je v České republice znám především pod obchodní značkou Mikroten [3]. Mikrotenové folie se používají v obalovém průmyslu (potraviny, technické předměty, tiskoviny aj.), ale také jako polotovary pro výrobu dalších obalů (sáčky, košílkové tašky). Teplotní odolnost HDPE je $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mikrotenové folie jsou zároveň odolné vůči většině běžných chemikálií, nezpůsobují korozi baleného zboží, nepropouští vodu a odolávají vlhku. Jejich propustnost vodních par a pachů je minimální a kyslík, tuky a aromatické látky propouští jen velmi málo. Působením UV záření dochází k postupné degradaci folií, jejichž životnost lze však prodloužit přidáním vhodných aditiv [1, 4].



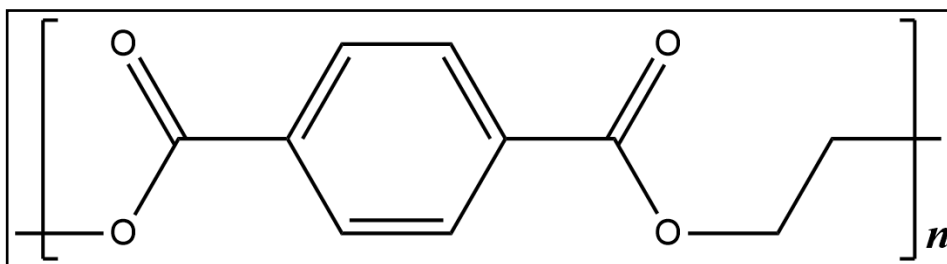
Obrázek 2 Strukturální vzorec PE.

(iii) Polypropylen (PP) je neprůhledný polymer, obr. 3, který ve srovnání s PE má nižší hustotu, menší odolnost vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti. Na druhou stranu vyniká větší pevností, tvrdostí a odolností vůči oděru. Vyrábí se z něho dílce injekčních stříkaček a jiné zdravotnické techniky. Využívá se k výrobě mechanicky i chemicky odolných vláken [1, 5].



Obrázek 3 Strukturní vzorec PP.

(iv) Polyethyltereftalát (PET), obr. 4, je jedním z nejvýznamnějších termoplastických polyesterů. Termoplasty jsou polymery, které lze zvýšením teploty uvést do stavu plastického ze stavu tuhého, tato změna je vratná. Původně byl PET surovinou hlavně k výrobě vláken, která se dále zpracovávala v textilním průmyslu, používala se k oplétání vodičů elektrického proudu a jako výztuže jiných polymerních materiálů. V menším rozsahu sloužil i k výrobě folií jako základ magnetofonových a videorekordérových pásek a filmů. Dnes se s PET setkáváme nejčastěji ve formě lahví [1, 5].



Obrázek 4 Strukturní vzorec PET.

2. 1.1. Výroba polymerních folií

Výhodou polymerních materiálů je, že z nich můžeme vyrobit produkt s takřka jakýmkoliv vlastnostmi v jakémkoliv tvaru. Díky přidavku různých pomocných látek a správné volbě metody výroby můžeme získat polymerní výrobky ve formě lepidel a nátěrových hmot, přes textilní a optická vlákna až po konstrukční součástky mnoha zařízení a přístrojů. Pro každý typ výrobku je tedy upřednostňována jiná metoda výroby. Polymerní folie jsou nejčastěji vyráběny výtlačným vyfukováním o tloušťce 0,015 až 0,3 mm [1].

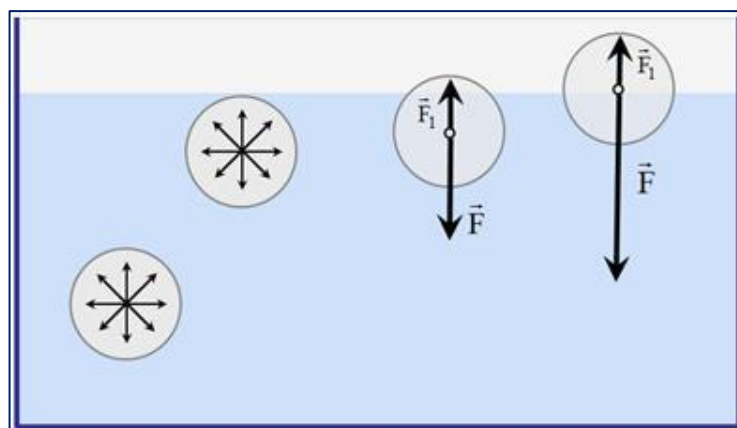
2.1.2. Význam a využití polymerních folií

Klasické polymerní folie se používají v obalovém průmyslu jako ochrana proti mikrobům, proti mechanickému poškození nebo jako ochrana před oxidačními změnami aj. Ve stavebnictví se polymerní folie používají jako hydroizolační pokrývky střech, ochrana proti vodě v podzemních částech stavby a nopové folie. Tenké polymerní folie (v rádech mikrometrů) jsou nanášeny jako hydrofobní či naopak hydrofilní vrstvy na textilie či jiné materiály. Jsou také součástí jednorázových dětských plen [1, 2].

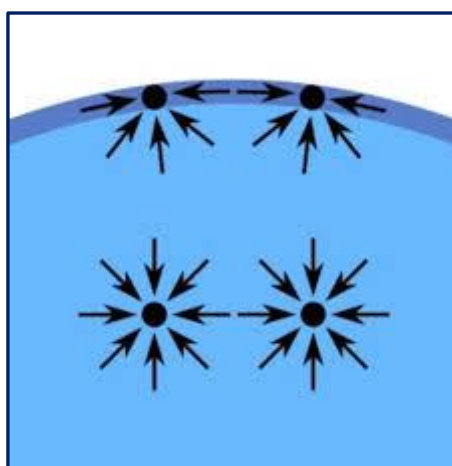
2.2. Povrchové napětí kapalin

Povrchové napětí je jedna z nejvýznamnějších měřitelných veličin, která charakterizuje povrch kapalin. Právě díky němu můžeme na vodu položit předmět s větší průměrnou hustotou než má voda sama, aniž by se předmět potopil. Povrchové napětí kapalin je ovlivňováno jednak teplotou a jednak vzájemnými molekulovými silami na povrchu kapaliny [6].

Kapaliny patří mezi izotropní látky, to znamená, že fyzikální vlastnosti jsou uvnitř kapaliny ve všech směrech stejné. Uvnitř kapaliny je molekula obklopena ostatními molekulami ze všech stran. Na molekuly na povrchu kapaliny působí jednak síly v kapalině, tak odlišné síly v okolním vzduchu, obr. 5.



Obrázek 5 Molekulové síly fázového rozhraní kapalina-plyn.



Obrázek 6 Mezimolekulové síly v kapalinách.

Povrchová vrstva kapaliny vytváří rozhraní mezi dvěma různými fázemi, její tloušťka se pohybuje v rozmezí mezi 0,01-0,001 μm . Povrchová vrstva kapaliny má vyšší energii než táž kapalina uvnitř a proto má tendenci „se stáhnout“ do tvaru, ve kterém zaujímá co nejmenší povrch. Při daném objemu kapaliny má minimální objem koule. Právě proto mívá povrchová vrstva kapaliny přibližně kulový tvar, obr. 6.

Makroskopické vlastnosti a chování povrchu látek je ovlivněno mezimolekulárními silami. Nejpodstatnější jsou Londonovy (disperzní) interakce a interakce polární.

Disperzní interakce - síly působí mezi nepolárními molekulami nebo atomy. Rozložení elektronů v atomu se neustále mění. Na krátkou dobu tak může vzniknout indukovaný dipól. Vzájemnou interakcí více atomů může dojít k tomu, že se tyto dipóly navzájem přitahují nebo odpuzují [6, 7].

Naproti tomu molekuly polárních látek na sebe působí elektrostatickými silami. V některých případech dochází k vytvoření vazeb podobných kovalentním vazbám, i když podstatně slabších. Mezi polární vazby patří např. vazba vodíkovým můstkem. Vzájemné působení polárních molekul je silnější než u disperzních interakcí.

Celkové povrchové napětí kapalin je potom dáno součtem polárních a disperzních příspěvků. Povrchové napětí je číselně i rozměrově rovno povrchové energii kapalin, která je charakterizována jako práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu [6].

2.3. Povrchová energie pevných látek

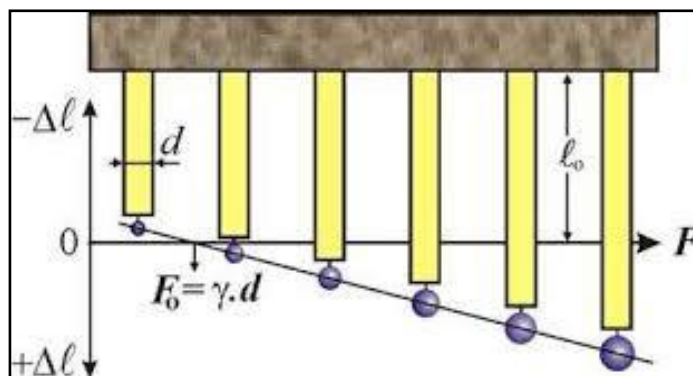
U pevných látek je povrchová energie definovaná jako energie potřebná k vytvoření nového povrchu na jednotku plochy, tedy podobně jako povrchová energie kapalin. Povrch pevných látek nemusí být homogenní a síla působící v rovině povrchu může být různě velká v různých místech a v různých směrech [8].

2.3.1. Metody stanovení volné povrchové energie pevných látek

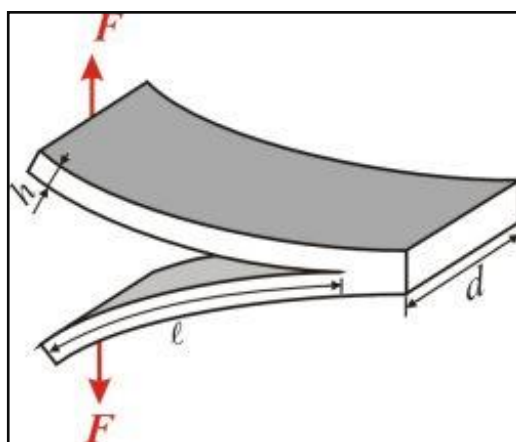
Možnosti stanovení povrchové energie pevných látek závisejí na tom, jaký typ materiálu testujeme a na daných podmínkách. Jeden z nejstarších způsobů stanovení povrchové energie pro plastické materiály je metoda nulového tečení, obr. 7, založená na určení síly, které je zapotřebí ke kompenzaci kontrakce materiálu účinkem povrchových sil. Na tenké proužky šířky d , zhotovené z měřeného materiálu, jsou zavěšena závaží různé hmotnosti. V závislosti na hmotnosti závaží dané silou F se vzorky prodlouží nebo se účinkem povrchových sil zkrátí [9].

U křehkých pevných krystalických látek lze aplikovat metodu štěpení, obr. 8. Měří se síla F , kterou je třeba vynaložit na to, aby se trhlina, dříve vytvořená v pevné látce, začala rozevírat. Ta závisí na délce trhliny, tloušťce a šířce vzorku a na povrchové energii [10].

Jedním z rychlých a přesných postupů jak určit povrchovou energii pevné látky je metoda měření kontaktního úhlu [6].



Obrázek 7 Princip stanovení povrchové energie metodou nulového tečení.

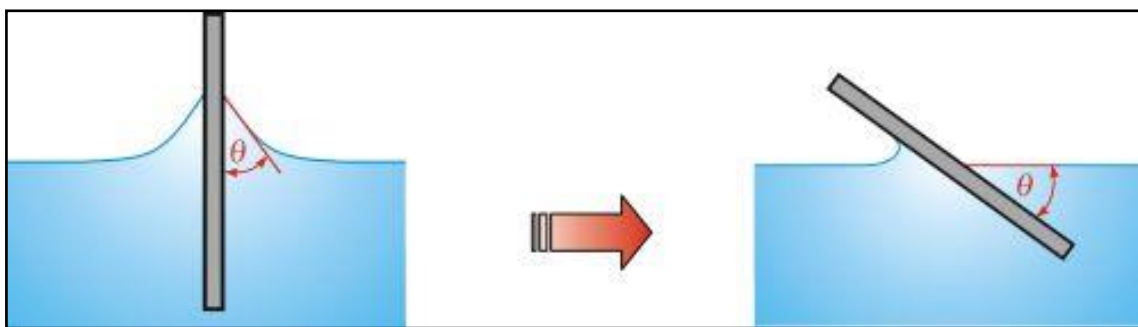


Obrázek 8 Princip stanovení povrchové energie metodou štěpení.

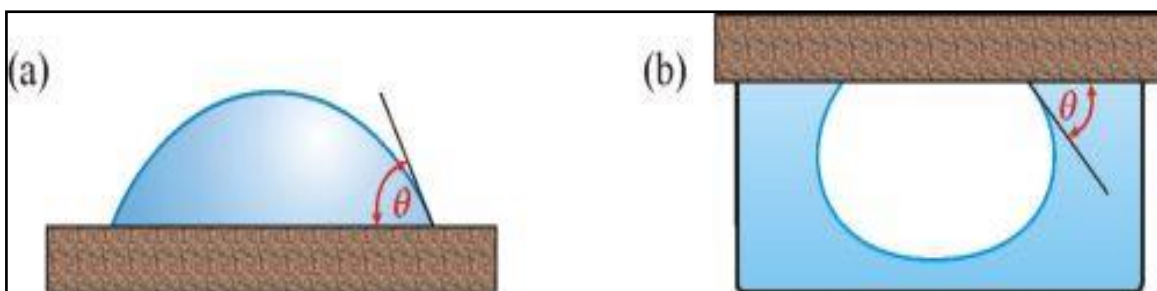
2.3.1.1. Stanovení volné povrchové energie pevných látek pomocí měření kontaktního úhlu

Pomocí kontaktního úhlu (úhlu smáčení) můžeme přímo měřit vlastnosti a chování fázového rozhraní pevná látka-kapalina-plyn. Může být stanoven přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými tenziometrickými metodami.

Mezi přímé metody patří např. měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce, obr. 9, a měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce nebo přilínající bublině, obr. 10, [6, 10].

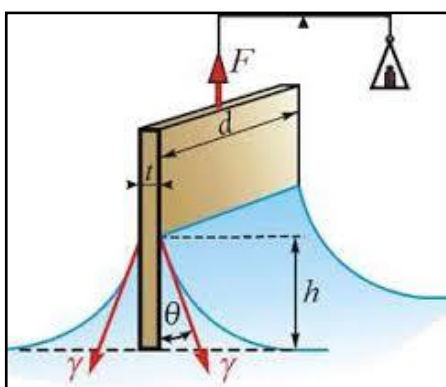


Obrázek 9 Měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce.

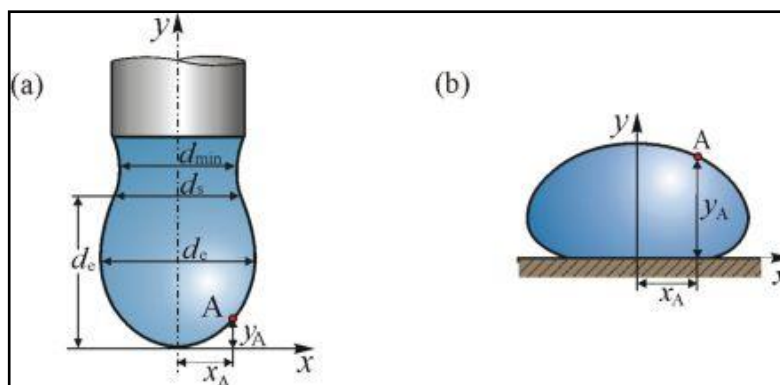


Obrázek 10 Měření úhlu smáčení (a) na přisedlé kapce a (b) na přilínající bublině.

Mezi nepřímé metody patří metoda vyvažování Wilhelmyho destičky, obr. 11, nebo analýza profilu kapky. Profil kapky je zde přes mikroskop snímán videokamerou, digitalizován a zpracován vhodným počítačovým programem. V rámci této metody jsou kontaktní úhly odečítány z přisedlé (sessile drop) nebo visící (pendant drop) kapky, obr. 12, [6, 10].



Obrázek 11 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky.



Obrázek 12 Analýza profilu kapky – (a) visící kapka (b) přisedlá kapka.

2.3.1.2. Smáčivost

Smáčivost je schopnost kapaliny přilnout k povrchu pevných látek. Je projevem adhezních sil při styku kapaliny s pevnou látkou [6].

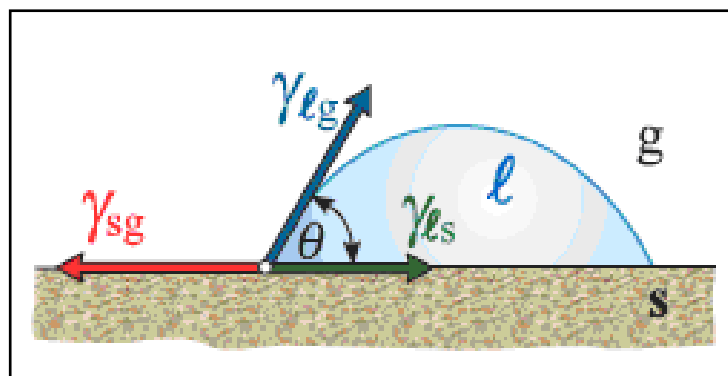
2.3.1.3. Úhel smáčení, Youngova rovnice smáčení rovinného pevného povrchu

Tvar kapky je charakterizován úhlem smáčení θ . Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním pevná látka-kapalina-plyn, obr. 13. Úhel θ se také nazývá kontaktní úhel a závisí na mezipovrchových energiích tří koexistujících fázových rozhraní [6].

Podmínku fázové rovnováhy na rozhraní pevná látka (s) - kapalina (l) - plyn (g) vyjadřuje Youngova rovnice (1),

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

kde γ_{sg} je fázové rozhraní mezi pevnou a plynou fází (resp. povrchová energie pevné látky), γ_{ls} je fázové rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází (resp. mezifázová energie pevná látka-kapalina) a γ_{lg} představuje fázové rozhraní mezi kapalnou a plynou fází (resp. povrchová energie kapaliny). Systém sestávající ze tří fází se uspořádá tak, aby součet energií všech fázových rozhraní byl minimální [6].



Obrázek 13 Vyjádření podmínky rovnováhy na rozhraní tří fází:

pevná látka (s) - kapalina (l) - plyn (g).

Při styku kapaliny s povrchem pevné látky se uplatňují tři mezifázové energie, obr. 13. Povrchová energie pevné látky γ_{sg} , mezifázová energie pevná látka-kapalina γ_{ls} a povrchová energie kapaliny γ_{lg} . Vzájemný vztah mezi jejich hodnotami ovlivňuje konečné uspořádání systému, obr. 14, tj. úhel smáčení. Pokud je povrchová energie pevné látky menší než součet mezifázové energie pevná látka-kapalina a povrchové energie kapaliny (2)

$$\gamma_{sg} < \gamma_{ls} + \gamma_{lg}, \quad (2)$$

zaujme kapka rovnovážný tvar. Je-li povrchová energie pevné látky větší než mezifázová energie pevná látka-kapalina $\gamma_{sg} > \gamma_{ls}$, pak je úhel $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos \theta < 1$). To znamená, že úhel smáčení je ostrý a kapalina dobře smáčí. Pro mezní případ platí rovnice (3)

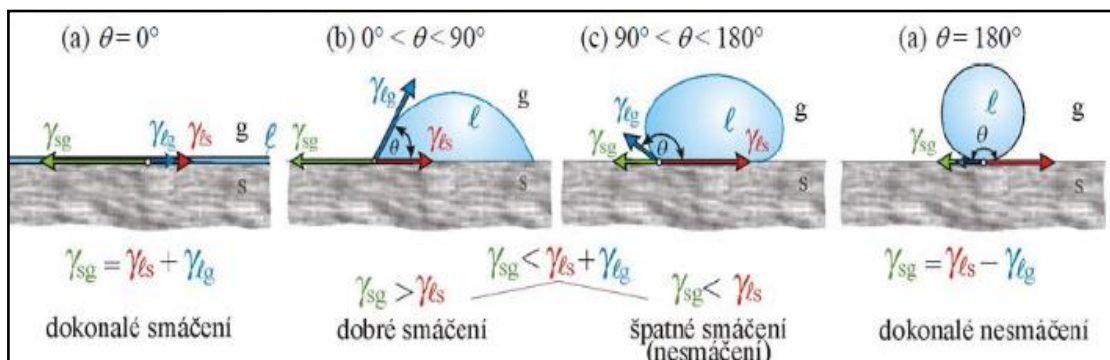
$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg}, \quad (3)$$

kdy je hodnota úhlu $\theta = 0^\circ$. V tomto případě kapalina smáčí dokonale.

Pokud však nastane stav, kdy je energie mezifázového rozhraní pevná látka-kapalina větší než povrchová energie pevné fáze $\gamma_{sg} < \gamma_{ls}$, pak se úhel smáčení nachází v rozmezí $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos \theta > -1$) a kapalina povrch pevné látky nesmáčí. Druhý mezní případ (4)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} - \gamma_{lg}, \quad (4)$$

kdy je hodnota úhlu $\theta = 180^\circ$, je označován jako dokonalé nesmáčení, obr. 14, [6, 11].



Obrázek 14 Smáčivost kapky kapaliny na povrchu pevné látky.

2.4. Modely pro výpočet povrchové energie pevných látek

Pomocí známých hodnot povrchového napětí kapalin můžeme stanovit celkovou povrchovou energii pevných látek s použitím několika semi-empirických modelů. Každý model vychází z jiných podmínek a počítá s jiným počtem proměnných.

Jeden z modelů je založen na Fowkesově teorii [12]. Na základě této teorie lze celkovou volnou povrchovou energii pevných látek γ_{sg} rozdělit na jednotlivé komponenty dle následující rovnice (5).

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sg}^d + \gamma_{sg}^p + \gamma_{sg}^h + \gamma_{sg}^i + \gamma_{sg}^{ab} + \gamma_{sg}^0 \quad (5)$$

Fowkes předpokládá, že celková volná povrchová energie pevné látky je dána součtem nezávislých složek, kde γ_{sg}^d je disperzní komponenta, γ_{sg}^p polární komponenta, γ_{sg}^h příspěvek vodíkových můstků, γ_{sg}^i indukční a γ_{sg}^{ab} acido-bazická komponenta. γ_{sg}^0 představuje všechny zbývající interakce. Fowkes pracoval se systémy, které obsahovaly převážně disperzní složku.

Na Fowkesovu teorii navázali Owens a Wendt [13]. Konstatovali, že všechny komponenty na pravé straně rovnice, vyjma γ_{sg}^d , mohou být považovány za polární. Celková povrchová energie je tedy tvořena disperzním a polárním příspěvkem. To po úpravách rovnice (5) vedlo k rovnici (6):

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p}. \quad (6)$$

Podobně jako povrchovou energii pevné látky γ_{sg} lze na jednotlivé komponenty rozdělit i povrchovou energii kapalin γ_{lg} . Komponenta γ_{lg}^p představuje v rovnici (6) polární složku povrchové energie kapalin a komponenta γ_{lg}^d představuje složku disperzní. Kombinací rovnice (1) a (6) dostaneme Owens, Wendt, Rabel, Kaelbleovu rovnici (OWRK) (7):

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta). \quad (7)$$

Protože jsou v rovnici (7) dvě neznámé, a to γ_{sg}^d a γ_{sg}^p , je potřeba k jejímu vyřešení, tedy vypočtení povrchové energie, dvou kapalin se známým podílem disperzní a polární složky. Např. voda, glycerol a formamid mohou být použity jako polární kapaliny a diiodmethan a α -bromnaftalen jako disperzní. Výpočet povrchové energie pevných látek podle OWRK je jedna z nejčastěji používaných metod [12, 13].

Metoda OWRK byla dále rozvinuta pomocí Wuovy teorie [14]. Wu rozdělil volnou povrchovou energii na disperzní a polární podíl, ale místo geometrického průměru, který je použitý v OWRK metodě, použil průměr harmonický (8):

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 4 \left[\frac{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d}{(\gamma_{sg}^d + \gamma_{lg}^d)} + \frac{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p}{(\gamma_{sg}^p + \gamma_{lg}^p)} \right]. \quad (8)$$

V kombinaci s rovnicí (1) odvodil Wu rovnici (9):

$$\left[\frac{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d}{(\gamma_{sg}^d + \gamma_{lg}^d)} + \frac{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p}{(\gamma_{sg}^p + \gamma_{lg}^p)} \right] = 0,25 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta). \quad (9)$$

Stejně jako u OWRK metody, i Wuova metoda vyžaduje použití nejméně dvou kapalin, jedné polární a druhé disperzní. Nejvíce jsou používány voda a diiodmethan [12]. Z matematického úhlu pohledu je přesnější geometrický průměr než harmonický.

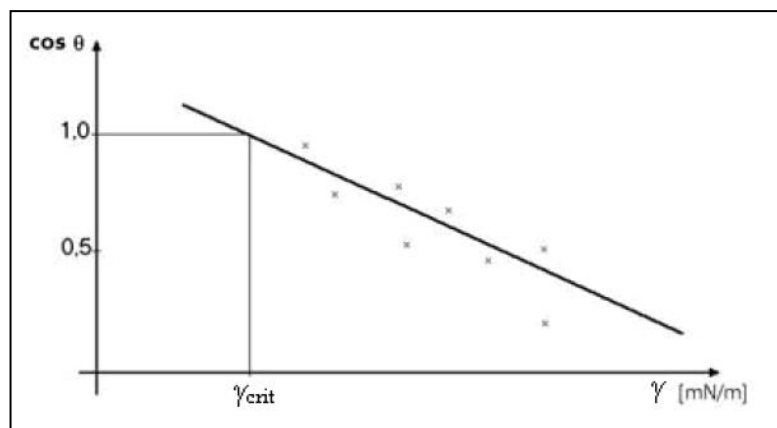
Další používanou teorií je acido-bazická teorie, kde je polární složka ještě dále rozdělena na acidické ($\gamma_{sg}^{acid}, \gamma_{lg}^{acid}$) a bazické ($\gamma_{sg}^{base}, \gamma_{lg}^{base}$) komponenty (10):

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^{acid} \gamma_{lg}^{base}} + \sqrt{\gamma_{sg}^{base} \gamma_{lg}^{acid}} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (10)$$

Protože v rovnici (10) jsou již tři neznámé $\gamma_{sg}^d, \gamma_{sg}^{acid}$ a γ_{sg}^{base} , je potřeba použít minimálně tři kapaliny se známými parametry [15]. Jako disperzní např. diiodmethan a jako polární voda a glycerol. V rámci měření celkové volné povrchové energie je acido-bazická teorie v poslední době jednou z nejlépe vyvíjejících se metod, zároveň je však velmi citlivá na výběr použitých kapalin.

Méně používanou metodou je pak metoda Zismanova [16]. Jejím výsledkem je Zismanův graf, obr. 15. Výsledkem této metody je hodnota tzv. kritického povrchového napětí γ_{crit} , které odpovídá ideálnímu smáčení povrchu pevné látky (kontaktní úhel mezi kapalinou a pevnou látkou je $\theta = 0^\circ$). Hodnota kritického povrchového napětí se neshoduje s běžně používanou hodnotou povrchové energie pevné látky a není rozdělena na disperzní a polární složky. V praxi je kritické povrchové napětí stanoveno změřením kontaktních úhlů mezi několika různými testovacími kapalinami a studovaným povrchem. Výsledky jsou zaneseny do grafu, kde osa y představuje $\cos \theta$ a osa x značí povrchové napětí kapaliny, obr. 15. Naměřené hodnoty jsou extrapolovány pro $\cos \theta \rightarrow 1$ do bodu $\cos \theta = 1$, který nám udává hodnoty kritického povrchového napětí. Tato metoda předpokládá použití více kapalin.

V rámci této bakalářské práce byla pro výpočet celkové volné povrchové energie vybrána metoda OWRK. Oproti metodě Fowkesově zahrnuje polární složku systému i do svých výpočtů a ne pouze do teorie, a proto může být tato metoda považována za spolehlivější. Zároveň geometrický průměr použitý v OWRK rovnici je považován za přesnější než harmonický průměr aplikovaný ve Wuově rovnici. Acido – bazická metoda nebyla použita z toho důvodu, že v rámci vybraných použitých polymerních folií nebyla očekávána přítomnost acido – bazických komponent povrchové energie ($\gamma_{sg}^{acid}, \gamma_{sg}^{base}$).



Obrázek 15 Zismanův graf.

3. Experimentální část

3.1. Použité pevné materiály

3.1.1. Testovací materiály - silikátové sklo a monokrystalický křemík (111)

Před vlastním měřením tenkých polymerních folií (~ 23 - 40 μm) byl optický tenziometr testován měřením kontaktního úhlu pěti standardních kapalin na površích dvou pevných látek. K testování tenziometru bylo vybráno pět kapalin doporučených literaturou. Jako polární byly použity glycerol, formamid a voda a jako disperzní diiodmethan a α -bromnaftalen. Kapky vybraných kapalin, o stanoveném objemu 1 μl , byly aplikovány na povrch silikátového skla (Marienfeld, Německo), jehož přesné složení je uvedeno v tab. 1 , a povrch monokrystalického křemíku (111), (ON Semiconductor, Česká republika).

Tabulka 1 Složení silikátového skla.

Složka	Obsah (hmotnostní %)
SiO ₂	72,20
Na ₂ O	14,30
K ₂ O	1,20
CaO	6,40
MgO	4,30
Al ₂ O ₃	1,20
Fe ₂ O ₃	0,03
SO ₃	0,30

3.1.2. Polymerní folie

Pro měření byly použity čtyři komerčně dostupné folie, a to (i) polytetrafluorethylen (PTFE) o tloušťce 25 μm , (ii) polypropylen (PP) o tloušťce 25 μm a (iii) polyethylentereftalát (PET) o tloušťce 23 μm . Jmenované polymerní folie byly vyrobeny firmou Goodfellow Ltd., Anglie. Folie (iv) vysokohustotního polyethylenu (HDPE) o tloušťce 40 μm , byla vyrobena společností Granitol , Česká republika. Každá

folie byla měřena z obou stran, pro přehlednost práce byly strany označeny číslicemi (1) a (2). Toto označení zůstalo zachováno pro všechny použité metody.

3.2. Použité kapaliny

Pro testování, tedy pro měření kontaktního úhlu na silikátovém skle a monokrystalickém křemíku (111), byly použity čisté kapaliny uvedené v tab. 2. Hodnoty celkového povrchového napětí i jeho polární a disperzní složky jsou převzaty z práce [17]. Glycerol, formamid a voda jsou brány jako polární kapaliny a diiodmethan a α -bromnaftalen jako kapaliny disperzní. Symbol γ^{tot} v tab. 2 představuje a bude i nadále v práci používán pro celkové povrchové napětí kapalin (resp. celková povrchová energie pevných látek). Symbol γ^{d} značí disperzní složku povrchového napětí kapalin (resp. povrchové energie) a symbol γ^{p} značí polární složku povrchového napětí kapalin (resp. povrchové energie).

Tabulka 2 Celkové povrchové napětí vybraných kapalin a jeho disperzní a polární složky [17].

Kapaliny	Povrchové napětí kapalin (mN/m)		
	γ^{tot}	γ^{d}	γ^{p}
Dijodmethan	50,8	49,5	1,3
α -bromnaftalen	44,6	44,6	0,0
Glycerol	63,4	37,0	26,0
Formamid	58,2	39,2	19,0
Voda	72,8	21,8	51,0

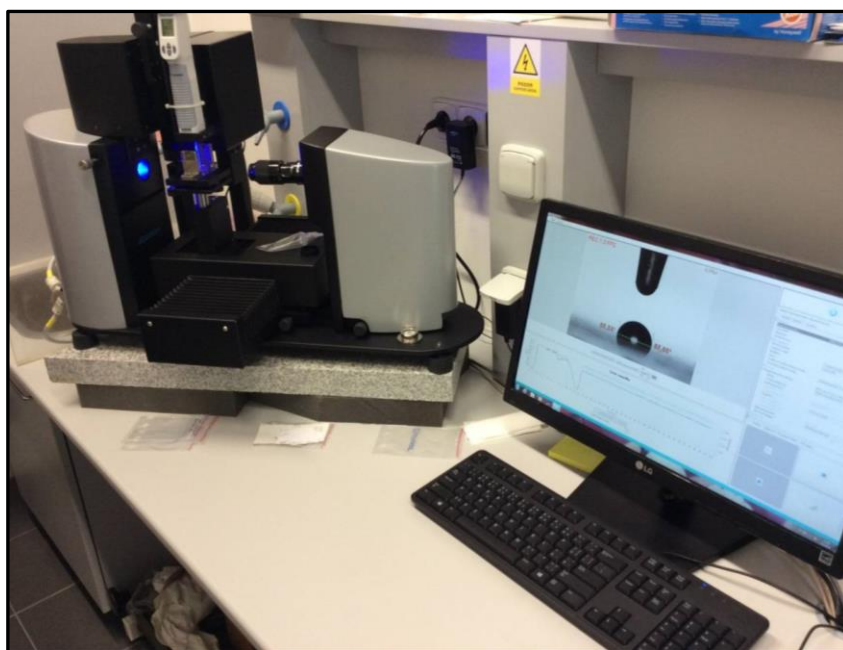
Pro měření smáčivosti, tedy kontaktního úhlu na testovacích materiálech a na polymerních foliích, byly ve shodě s modelem OWRK [12, 13] vybrány nejvhodnější kapaliny, viz kapitola 4.2.

3.3. Měření kontaktního úhlu optickým tenziometrem pomocí přisedlé kapky

Smáčivost, respektive kontaktní úhel, byl měřen na optickém tenziometru Attension Theta (Biotion Scientific, Finsko), obr. 16. Pro měření byla použita metoda přisedlé (sedící) kapky neboli metoda sessile drop.

Časová závislost roztékání přisedlé kapky, tj. změny kontaktního úhlu, o objemu 1 μl byla zaznamenávána videokamerou. Zdrojem světla byla LED dioda. Pro přesné dávkování objemu kapaliny byla použita automatická mikropipeta, obr. 17. Na obr. 18 je vidět záběr videokamery na špičku mikropipety a roztékající se kapku glycerolu. Obrazový záznam dat byl zpracován firemním softwarem OneAttension. Byla odečtena hodnota kontaktního úhlu v první sekundě měření a v ustáleném stavu, tj. pro jednotlivá měření v čase 30 - 180 s, v závislosti na rychlosti roztékání dané kapaliny na daném povrchu [18]. Na obr. 19 je uveden příklad měření kontaktního úhlu formamidu na povrchu monokrystalického křemíku (111). Přesnost určení kontaktního úhlu je $\pm 0,1^\circ$. Pro každou kapalinu a každý vzorek bylo prováděno pět měření. Ze získaných dat byly vypočítány průměrné hodnoty kontaktních úhlů a směrodatné odchylky.

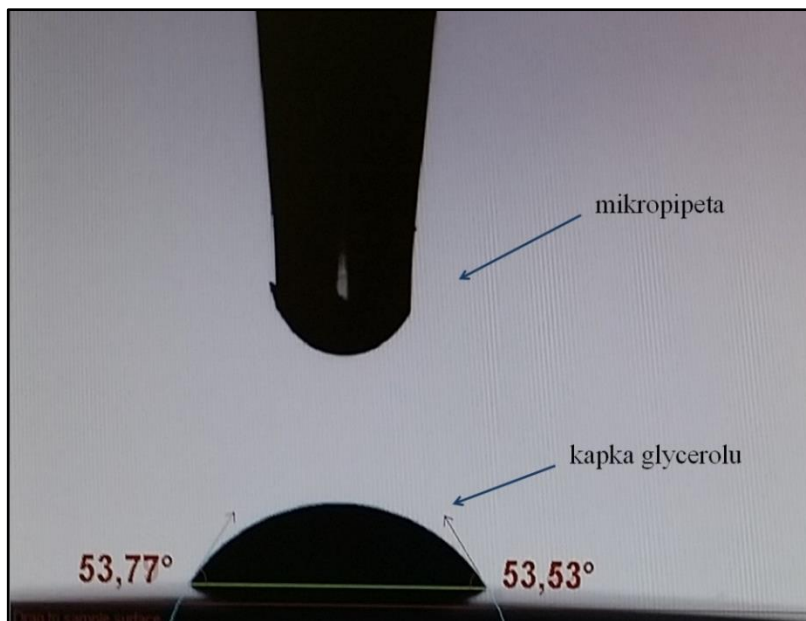
Velikost kontaktního úhlu byla vypočítána na základě platnosti Youngovy rovnice (1). Pro výpočet povrchové energie byly použity hodnoty kontaktních úhlů v ustáleném stavu. Povrchová energie byla vypočtena metodou Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) podle rovnice (7). Pro stanovení povrchové energie pevné látky z naměřených kontaktních úhlů byl využit firemní software OneAttension.



Obrázek 16 Optický tenziometr Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko).

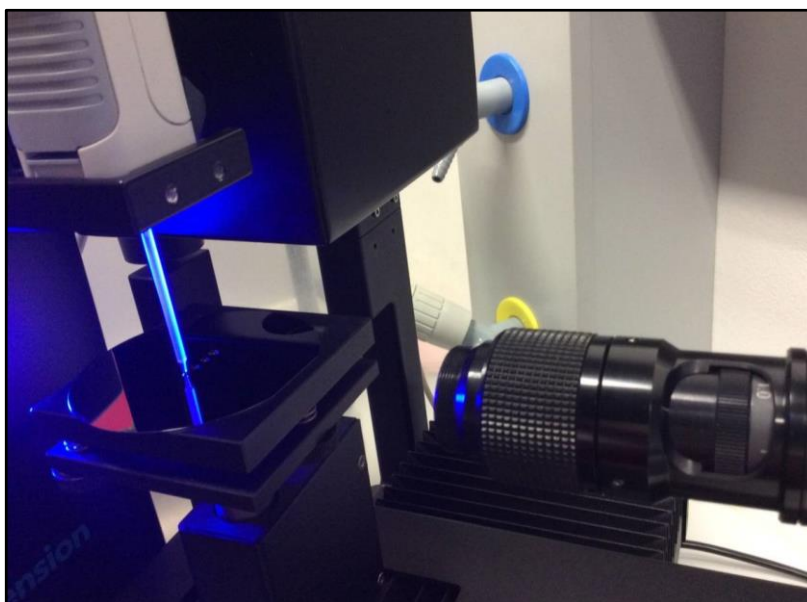


Obrázek 17 Mikropipeta optického tenziometru Theta.



Obrázek 18 Záběr videokamery tenziometru.

Kapka glycerolu na povrchu monokrystalického křemíku (111).

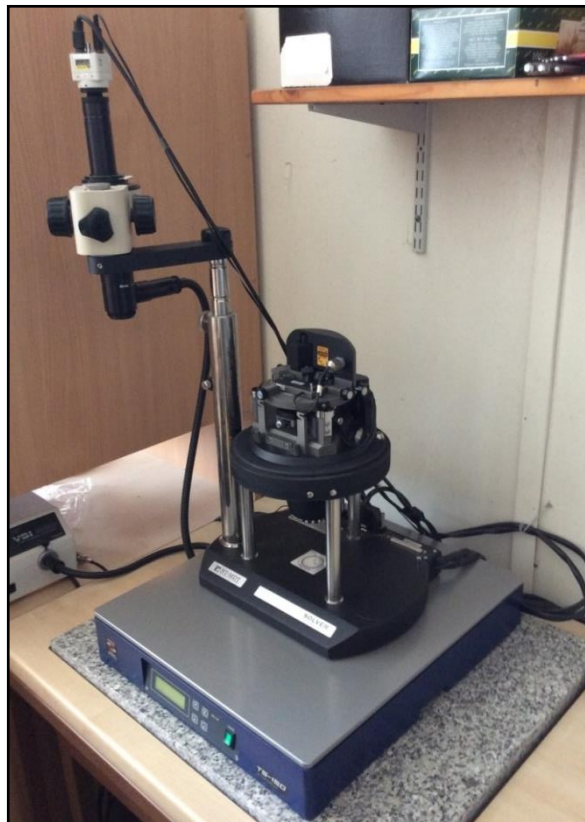


Obrázek 19 Měření kontaktního úhlu - kapky formamidu na povrchu monokrystalického křemíku (111).

3.4. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) [19] je technika, která umožňuje trojrozměrné zobrazení povrchu pevných látek. Získaný obraz povrchu pevné látky dosahuje vysokého rozlišení. Na vodivých, rovných vzorcích lze pak v STM modu (skenující tunelovací mikroskopie) měřit až s atomárním rozlišením.

Topologie povrchu polymerních folií byla měřena pomocí přístroje AFM SOLVER Pro-M (NT-MDT, Ruská federace), obr. 20. Měření bylo provedeno v semi-kontaktním módu s nízkou mechanickou interakcí (pro ochranění povrchu před poškozením) pomocí hrotu HA_NC o ostrosti < 5 nm. Skenovaná oblast měla rozměry $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ s rozlišením 512×512 pixelů.



Obrázek 20 Mikroskop atomárních sil SOLVER Pro-M (NT-MDT, Ruská federace).

3.5. Digitální holografická mikroskopie (DHM)

Digitální holografická mikroskopie (DHM) vytváří v reálném čase trojrozměrné digitální obrazy zkoumaných vzorků užitím holografického principu [20].

Topologie plochy polymerních folií byla také určena pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM (DHMR1000, Lyncée Tec, Švýcarsko), obr. 21, pracujícího s laserem o emisní délce 785 nm v reflexní konfiguraci. Skenovaná oblast měla rozměry 200 x 200 μm^2 . Hrubost povrchu Sa byla určena podle vztahu (11), (ISO 4287/1-1997), kde N značí počet hodnot a r_j výšku v daném bodě. Jde vlastně o průměrnou odchylku všech bodů povrchu od střední linie/roviny pro celou měřenou délku/plochu.

$$Sa = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (11)$$

Celková výška topologického snímku St (rozdíl mezi maximem a minimem profilu) byla vypočítána jako průměr ze dvou různých míst z plochy.



Obrázek 21 Digitální holografický mikroskop (DHMR1000, Lyncée Tec, Švýcarsko).

4. Výsledky a diskuze

Cílem bakalářské práce je měření smáčivosti povrchů komerčně dostupných polymerních folií a zjištění jejich volné povrchové energie.

Měření kontaktního úhlu bylo nejdříve testováno na běžných pevných látkách a to na silikátovém skle a monokrystalickém křemíku (111).

4.1. Měření kontaktních úhlů vybraných kapalin a výpočet povrchové energie silikátového skla a monokrystalického křemíku (111)

Pro měření kontaktního úhlu testovacích materiálů, tj. silikátového skla a monokrystalického křemíku (111) byly použity čtyři kapaliny uvedené v tab. 2. Běžně v literatuře používaná voda [12] nebyla při zpracovávání výsledků použita, protože v průběhu měření se kapka o objemu 1 μl postupně vypařovala, což vedlo k chybnému určení kontaktního úhlu. Pro ostatní kapaliny z tab. 2 byla pro každou kapku odečtena hodnota kontaktního úhlu v první sekundě měření. Měření potom probíhala až do ustáleného stavu v závislosti na typu kapaliny na povrchu po dobu 30 - 180 s. V ustáleném stavu byla vždy vypočtena průměrná hodnota z posledních deseti sekund měření. Výsledky měření jsou uvedeny v tab. 3 a 4. Pro každou kapalinu a každý materiál byl změřen kontaktní úhel pro pět kapek, vypočtena směrodatná odchylka podle vzorce (12), kde \bar{x} značí průměr a N počet prvků souboru, obr. 22 a 23.

$$\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (12)$$

V případě měření kontaktního úhlu na silikátovém skle, tab. 3, bylo zjištěno, že v první sekundě měření byl největší kontaktní úhel pozorován u glycerolu a nejmenší u α -bromnaftalenu. Při použití α -bromnaftalenu byl rozdíl v hodnotách kontaktního úhlu v první sekundě a v ustáleném stavu v rámci experimentální chyby. Naopak největší rozdíl v hodnotách v první sekundě měření a v ustáleném stavu, a to $\sim 13^\circ$, byl naměřen v případě použití formamidu. Přestože diiodmethan je disperzní

kapalina a glycerol je kapalina polární, byl v ustáleném stavu získán prakticky identický kontaktní úhel. Nejmenší kontaktní úhel v ustáleném stavu měl α -bromnaftalen, smáčel tedy nejlépe.

Tabulka 3 Hodnoty kontaktního úhlu pro vybrané kapaliny v první sekundě měření a v ustáleném stavu pro silikátové sklo.

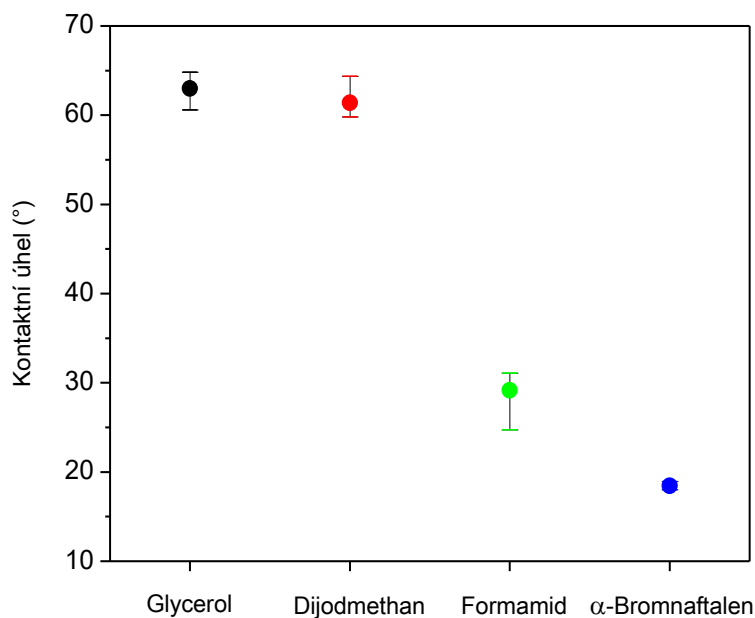
Kapaliny	Kontaktní úhel (°)	
	1 s	ustálený stav
Dijodmethan	62,19 ± 1,68	61,39 ± 1,77
α -bromnaftalen	19,26 ± 0,43	18,45 ± 0,35
Glycerol	71,84 ± 1,49	62,99 ± 1,86
Formamid	42,62 ± 4,38	29,17 ± 2,56

V případě měření kontaktního úhlu na monokrystalickém křemíku (111), tab. 4, bylo zjištěno, že v první sekundě měření byl naměřen největší kontaktní úhel pro diiodmethan a nejmenší pro formamid. V obou případech byl rozdíl v hodnotě v první sekundě a v ustáleném stavu v rámci experimentální chyby. Největšího rozdílu mezi hodnotami v první sekundě a v ustáleném stavu bylo dosaženo u glycerolu a to ~ 30 °. V ustáleném stavu byl zjištěn největší kontaktní úhel pro diiodmethan a nejmenší úhel pro formamid, smáčel tedy nejlépe.

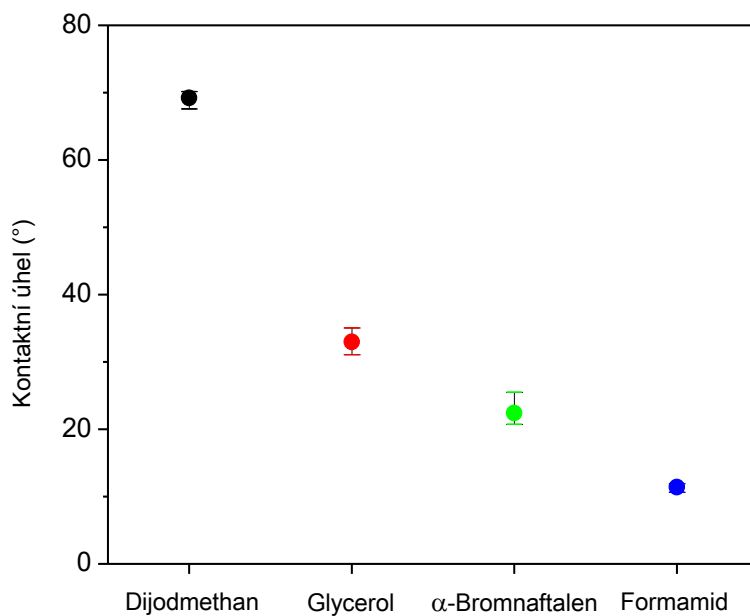
Tabulka 4 Hodnoty kontaktního úhlu pro vybrané kapaliny v první sekundě měření a v ustáleném stavu pro monokrystalický křemík (111).

Kapaliny	Kontaktní úhel (°)	
	1 s	ustálený stav
Dijodmethan	70,21 ± 1,14	69,23 ± 1,12
α -bromnaftalen	24,66 ± 2,21	22,41 ± 1,96
Glycerol	62,11 ± 0,87	32,96 ± 1,46
Formamid	14,21 ± 1,12	11,38 ± 0,53

Naměřené hodnoty jsou rovněž uvedeny na obr. 22 a 23. U každé hodnoty je uveden rozptyl, resp. rozmezí mezi minimální a maximální hodnotou kontaktního úhlu v ustáleném stavu ze všech pěti měření. Vyznačený bod pak představuje aritmetický průměr.

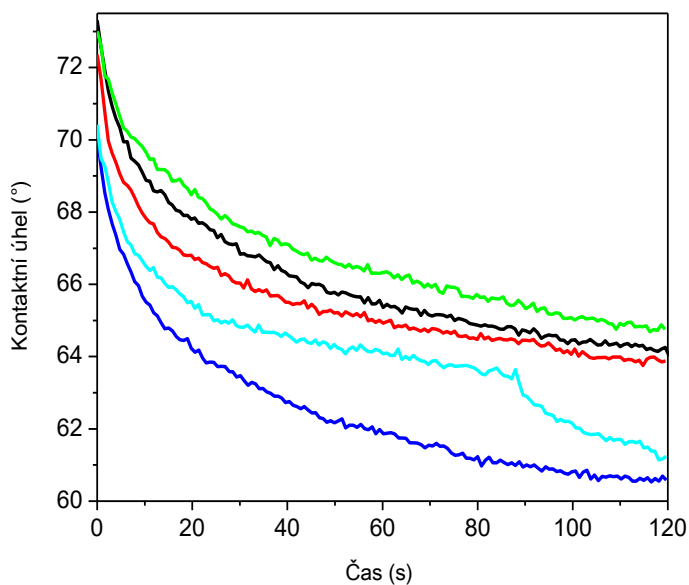


Obrázek 22 Hodnoty kontaktních úhlů a jejich rozptyl pro vybrané kapaliny na silikátovém skle. Kapaliny jsou řazeny sestupně.

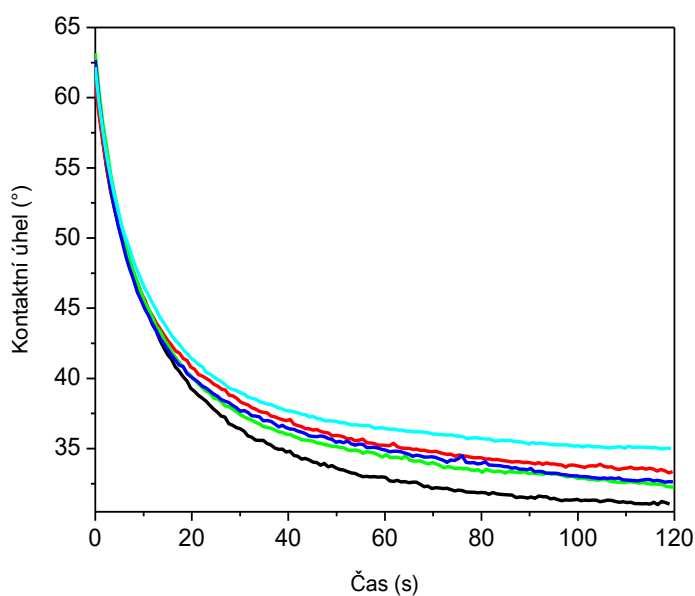


Obrázek 23 Hodnoty kontaktních úhlů a jejich rozptyl pro vybrané kapaliny na monokrystalickém křemíku (111). Kapaliny jsou řazeny sestupně.

Příklady časových závislostí změny kontaktního úhlu (roztékání) glycerolu na silikátovém skle a na monokrystalickém křemíku (111) jsou uvedeny na obr. 24 a 25. Na obrázcích je vidět pět měření roztékání kapky o objemu 1 μl . Je patrný rozdíl mezi hodnotou získanou v první sekundě a po 120 sekundách měření.

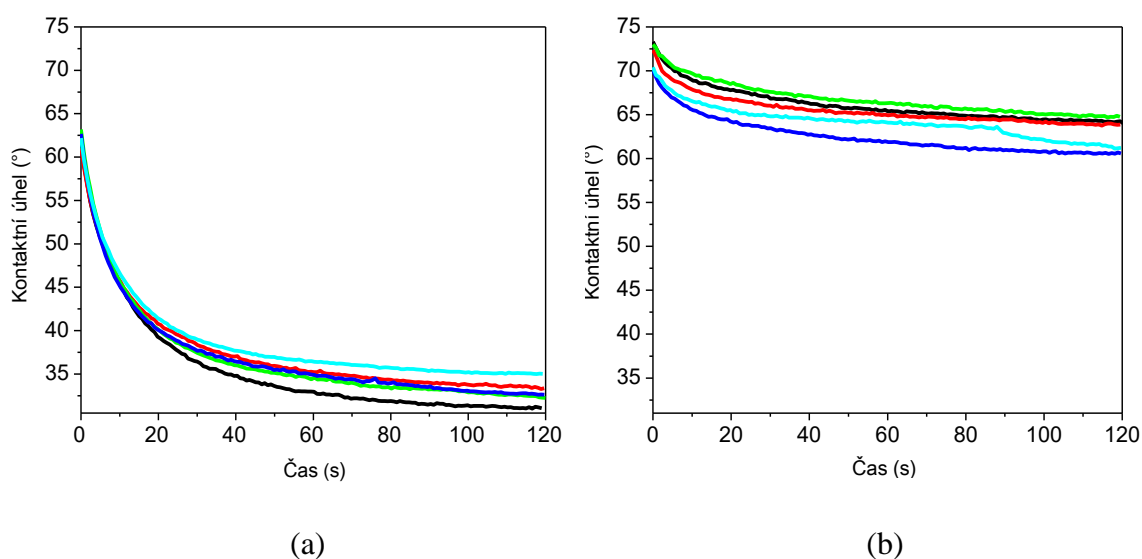


Obrázek 24 Časová závislost kontaktního úhlu (roztékání) glycerolu na silikátovém skle pro pět měření.



Obrázek 25 Časová závislost kontaktního úhlu (roztékání) glycerolu na monokrystalickém křemíku (111) pro pět měření.

Porovnáním obou měření bylo zjištěno, že při měření glycerolu na monokrystalickém křemíku (111) bylo dosaženo lepší reprodukovatelnosti měření. Je vidět, že až do dvacáté sekundy byla rychlost roztékání téměř totožná u všech pěti měření. Naopak při měření glycerolu na silikátovém skle byla rychlost roztékání odlišná již od první sekundy. V ustáleném stavu se však v obou případech kontaktní úhel lišil o $\sim 5^\circ$. Pro lepší porovnání jsou výše uvedená měření zobrazena ve stejném měřítku na obou osách, obr. 26.



Obrázek 26 Srovnání časových závislostí kontaktního úhlu glycerolu (a) na monokrystalickém křemíku (111) a (b) na silikátovém skle.

Celková povrchová energie monokrystalického křemíku (111) $\gamma^{\text{tot}} = 55,71 \text{ mJ/m}^2$ byla vyšší než povrchová energie silikátového skla $\gamma^{\text{tot}} = 41,98 \text{ mJ/m}^2$, tab. 5. Disperzní složky obou materiálů jsou podobné. Rozdíl v celkové povrchové energii tvoří polární složka. Povrch monokrystalického křemíku (111) je oproti silikátovému sklu polárnější. Obecně platí, že čím je hodnota povrchové energie vyšší, tím je pevný povrch polárnější, což se potvrdilo i v našem případě [22].

Tabulka 5 Celková povrchová energie testovaných materiálů a její disperzní a polární složky.

Testovací materiál	Povrchová energie (mJ/m ²)		
	γ^{tot}	γ^{d}	γ^{p}
silikátové sklo	41,98	34,54	7,44
monokrystalický křemík (111)	55,71	30,90	24,80

4.2. Měření kontaktních úhlů vybraných kapalin a výpočet povrchové energie polymerních folií

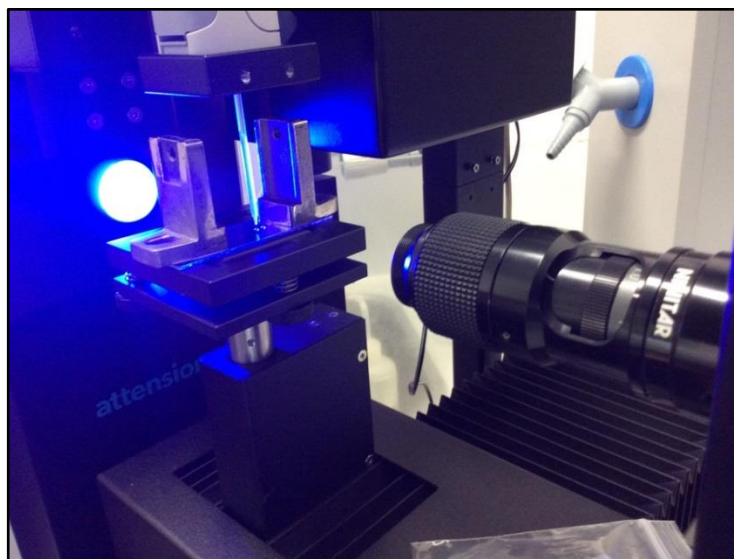
Při měření kontaktních úhlů na testovacích materiálech byly získány důležité zkušenosti s použitím různých kapalin. Bylo zjištěno, že voda o objemu kapky 1 a 2 μl pro měření časových závislostí není vhodná. Jak již bylo uvedeno výše, v průběhu měření docházelo k postupnému vypařování kapky a naměřený kontaktní úhel tak byl zatížen velkou chybou. Netypické chování během měření vykazoval formamid, jehož kontaktní úhel na monokrystalickém křemíku (111) střídavě klesal a rostl v rozmezí $\sim 2^\circ$. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že jeho polární složka, tab. 2, je menší než polární složka monokrystalického křemíku (111), tab. 5. S tímto problémem jsme se však nesetkali u glycerolu, jehož polární složka, tab. 2, je naopak větší než polární složka monokrystalického křemíku (111), tab. 5. Z použitých kapalin má nejnižší povrchové napětí α -bromnaftalen, což se projevilo tím, že špičku mikropipety, vyrobenou z polystyrenu, který má podle literatury povrchovou energii $\gamma^{\text{tot}} = 34 \text{ mJ/m}^2$ [21], smáčel lépe než studovanou látku a nedal se tedy pro měření použít.

Metoda OWRK vyžaduje použití minimálně dvou kapalin, a to jedné polární a druhé disperzní. Z výše uvedených důvodů byly vybrány pro měření polymerních folií glycerol (polární) a diiodmethan (disperzní), se kterými se pracovalo nejlépe.

Pro měření byly použity komerčně dostupné folie polytetrafluorethylen (PTFE), polypropylen (PP), polyethylentereftalát (PET) a folie z vysokohustotního polyethylenu

(HDPE). Každá folie byla měřena z obou stran, pro přehlednost práce byly označeny číslicemi (1) a (2).

Při měření kontaktního úhlu polymerních folií docházelo k tomu, že vlivem povrchového napětí obou použitých kapalin byly velmi lehké folie „přísátý“ ke špičce mikropipety. Při měření musely být tedy folie zatíženy na obou koncích těžkými kovovými tělísky, obr. 27.



Obrázek 27 Průběh měření kontaktního úhlu diiodmethanem na PET folii. Na obou koncích polymerní folie jsou vidět kovová tělísky použitá jako zátěž.

Při měření kontaktního úhlu diiodmethanu na všech polymerních foliích bylo zjištěno, že kontaktní úhel v první sekundě a v ustáleném stavu se u všech folií lišil pouze o jeden stupeň, což je srovnatelné s experimentální chybou měření, tab. 6. Největší kontaktní úhel byl naměřen na PTFE folii, a to z obou stran (~ 90 a 107°). Na HDPE a PP foliích byly naměřeny kontaktní úhly o třetinu menší ($\sim 61^\circ$). Na PET folii byl naměřen kontaktní úhel nejmenší ($\sim 29^\circ$).

Porovnáme-li kontaktní úhly v rámci první a druhé strany folií, nejmarkantnější rozdíl byl naměřen na PTFE folii, kde byl rozdíl $\sim 17^\circ$. Druhý největší rozdíl byl naměřen na PET folii, kde se kontaktní úhel první a druhé strany lišil o $\sim 7^\circ$. Rozdíl mezi stranami u HDPE a PP folií byl $\sim 2^\circ$. Rozdíl v kontaktních úhlech mezi stranami u PTFE a PET folií lze vysvětlit rozdílnou strukturou a hrubostí povrchů. Touto tematikou se budeme zabývat níže v této kapitole.

Tabulka 6 Kontaktní úhel vybraných polymerních folií v první sekundě měření a v ustáleném stavu při testování diiodmethanem.

Typ folie	Kontaktní úhel (°)	
	1s	ustálený stav
PTFE (1)	107,64 ± 1,05	106,85 ± 0,78
PTFE (2)	90,5 ± 1,41	90,35 ± 0,53
HDPE (1)	61,35 ± 0,50	61,20 ± 0,44
HDPE (2)	62,28 ± 0,21	62,20 ± 0,12
PP (1)	62,36 ± 0,27	61,83 ± 0,23
PP (2)	60,47 ± 0,42	59,92 ± 0,34
PET (1)	25,45 ± 0,19	25,16 ± 0,09
PET (2)	32,23 ± 0,50	31,85 ± 0,46

Tabulka 7 Kontaktní úhel vybraných polymerních folií v první sekundě měření a v ustáleném stavu při testování glycerolem.

Typ folie	Kontaktní úhel (°)	
	1s	ustálený stav
PTFE (1)	125,93 ± 1,30	125,38 ± 1,09
PTFE (2)	111,98 ± 0,53	111,64 ± 0,21
HDPE (1)	93,95 ± 0,41	94,03 ± 0,90
HDPE (2)	95,98 ± 0,99	96,00 ± 0,77
PP (1)	86,34 ± 1,85	85,42 ± 0,94
PP (2)	88,25 ± 0,75	87,51 ± 0,61
PET (1)	64,79 ± 0,21	59,64 ± 0,23
PET (2)	68,83 ± 1,08	64,41 ± 0,64

Při měření kontaktního úhlu glycerolu na všech polymerních folií bylo zjištěno, že kontaktní úhel v první sekundě a v ustáleném stavu se u PTFE a HDPE folií téměř nelišil, tab. 7. Pouze u PET folie se kontaktní úhel lišil o ~ 5 °. Největší kontaktní úhel byl naměřen na PTFE folii, a to z obou stran (~ 112 a 126 °). Na HDPE folii byl

kontaktní úhel zhruba o čtvrtinu menší ($\sim 95^\circ$) a na PP folii o třetinu menší ($\sim 87^\circ$) vůči PTFE. Na PET folii byl naměřen kontaktní úhel nejmenší ($\sim 64^\circ$).

Při porovnání kontaktních úhlů v rámci první a druhé strany jednotlivých folií byl největší rozdíl opět naměřen na PTFE folii, kde byl rozdíl $\sim 14^\circ$. Druhý největší rozdíl byl na PET folii, a to $\sim 5^\circ$. Rozdíl mezi stranami u HDPE a PP folií byl $\sim 2^\circ$.

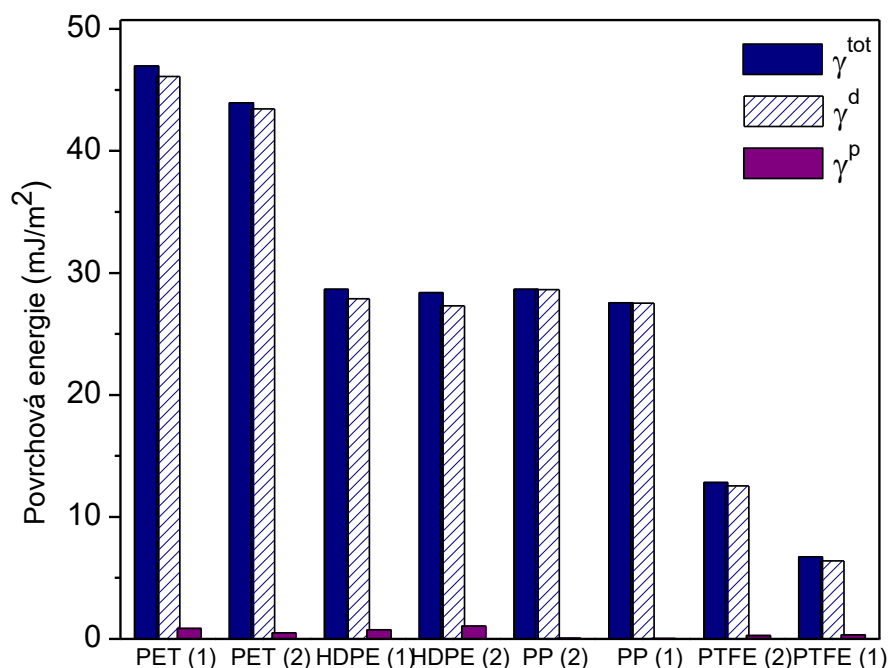
Podle klasifikace na obr. 14 jsou folie špatně smáčivé až nesmáčivé. Porovnáním dosažených výsledků bylo zjištěno, že při testování glycerolem byly všechny kontaktní úhly větší, glycerol tedy polymerní folie smáčí hůře než diiodmethan.

Pro výpočet povrchové energie polymerních folií byla opět použita metoda OWRK. Výsledky jsou uvedeny v tab. 8 a shrnuty na obr. 28. Hodnoty celkové povrchové energie jsou uvedeny sestupně. Obecně platí, že hydrofilní povrchy mají vysokou povrchovou energii a hydrofobní povrchy pak povrchovou energii nízkou [22].

Největší povrchová energie byla naměřena u PET folie a to z obou stran ($\gamma^{\text{tot}} \sim 45 \text{ mJ/m}^2$). Nejmenší povrchová energie byla naměřena na straně (1) PTFE folie ($\gamma^{\text{tot}} = 6,74 \text{ mJ/m}^2$), na straně (2) byla téměř dvojnásobná ($\gamma^{\text{tot}} = 12,83 \text{ mJ/m}^2$). Povrchová energie HDPE a PP folií byla z obou stran porovnatelná ($\gamma^{\text{tot}} \sim 28 \text{ mJ/m}^2$). Z tab. 8 a z obr. 28 vyplývá, že celková povrchová energie je pro všechny folie tvořená převážně disperzní složkou γ^{d} . Polární složka se na celkové povrchové energii podílí $\sim 2\%$.

Tabulka 8 Celková povrchová energie a její složky pro vybrané polymerní folie.

Typ folie	Povrchová energie (mJ/m^2)		
	γ^{tot}	γ^{d}	γ^{p}
PTFE (1)	6,74	6,40	0,34
PTFE (2)	12,83	12,55	0,29
HDPE (1)	28,65	27,88	0,76
HDPE (2)	28,37	27,31	1,06
PP (1)	27,55	27,52	0,03
PP (2)	28,67	28,62	0,05
PET (1)	46,97	46,09	0,87
PET (2)	43,94	43,44	0,51

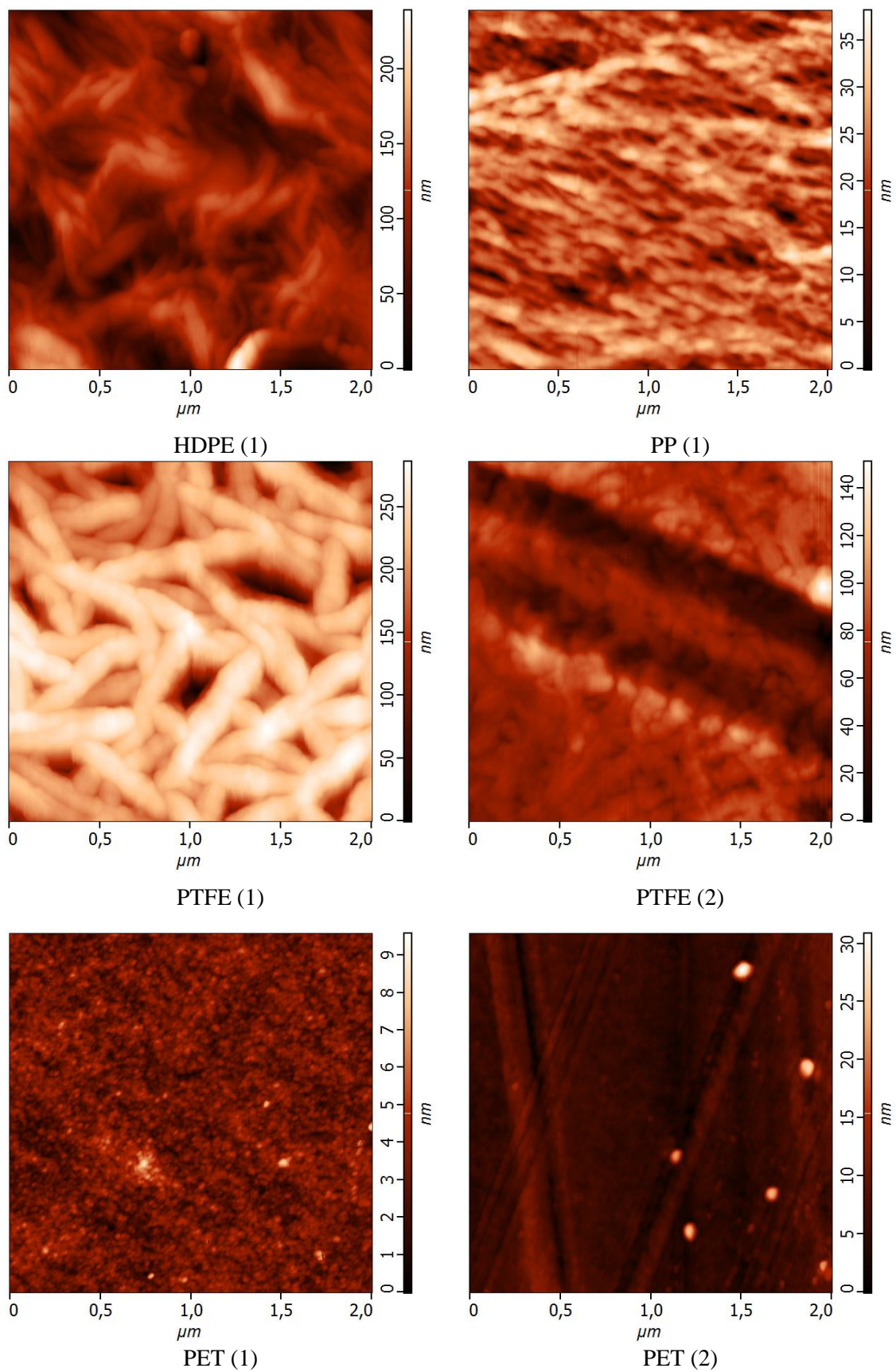


Obrázek 28 Celková povrchová energie a její složky pro vybrané polymerní folie.

Povrchové vlastnosti, a tím i kontaktní úhel, mohou být ovlivněny složením, polaritou, hrubostí a morfologií povrchu daného materiálu [23]. V této bakalářské práci byla uvažována především závislost kontaktního úhlu na hrubosti jednotlivých polymerních folií.

Hrubost polymerních folií byla stanovena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a digitální holografické mikroskopie (DHM). Obě tyto techniky se vyznačují vysokou rozlišovací schopností (vertikálně jednotky nm). Skenovaná oblast u AFM měla rozměry $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, zobrazovaná oblast u DHM byla $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Pro porovnání používaná kapka o objemu $1 \mu\text{l}$ a průměru 2 mm zaujímá plochu $3,14 \text{ mm}^2$. Hrubost byla oběma metodami změřena pro každou folii ze strany (1) a (2). Obecně platí, že hrubší povrch je lépe smáčen dobře smáčečnými kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčečnými kapalin je tomu naopak [10].

Vzhledem k tomu, že kontaktní úhly byly měřeny na obou stranách folií, byla i morfologie obou stran polymerních folií charakterizována pomocí AFM, obr. 29. Číslování stran (1) a (2) je obecně platné pro všechny použité metody.



Obrázek 29 Morfologie povrchů jednotlivých polymerních folií měřená AFM.

Protože se výsledky AFM pro jednotlivé strany folií HDPE a PP výrazně nelišily, jsou pro ilustraci v obr. 29 charakterizovány vždy jen jedním obrázkem. U PTFE a PET folií je zřejmý rozdíl v morfologii mezi stranami, způsobený pravděpodobně rozdílnou technologií výroby folií. Získané výsledky jsou v souladu s prací [23].

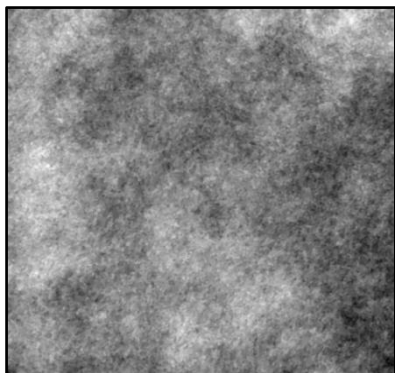
Metodou AFM byla rovněž zjišťována hrubost z plochy $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Vysoké hodnoty hrubosti charakterizované parametrem Sa byly zjištěny pro PTFE a HDPE folie, a to z obou stran. Nejnižší hrubost měla PET folie, tab. 9.

Plocha studovaná pomocí DHM ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$), byla výrazně větší než v případě použití AFM. Největší rozdíl v morfologii povrchu mezi stranami (1) a (2) byl vyhodnocen pro PTFE a PET folii, obr. 30. Morfologie povrchu PP a HDPE folií se výrazně nelišila. Jak již bylo uvedeno výše, rozdílná morfologie jednotlivých stran téže folie je pravděpodobně způsobena technologií výroby.

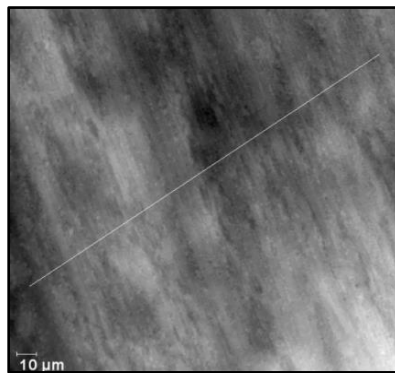
Metodou DHM byla rovněž zjišťována hrubost z plochy $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Tato hrubost je však značně odlišná od hrubosti určené technikou AFM. To je způsobeno tím, že hrubosti byly určovány z ploch o různé velikosti. Sledovaná plocha u DHM byla výrazně větší, tedy bližší k ploše, kterou zaujímal kapka o objemu $1 \mu\text{l}$. Proto jsou výsledky dosažené metodou DHM považovány za relevantnější.

Tabulka 9 Průměrná hrubost Sa folií stran (1) a (2) měřená technikou DHM a AFM.

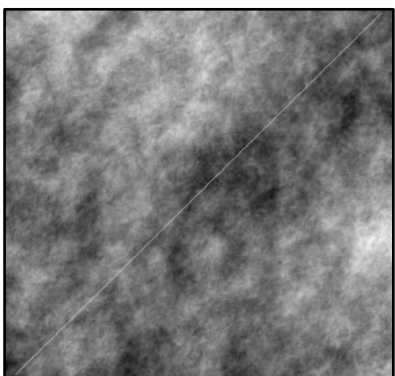
Typ folie	Hrubost Sa (nm)	
	DHM	AFM
PTFE (1)	18,0	29,0
PTFE (2)	35,5	16,0
HDPE (1)	30,7	23,0
HDPE (2)	28,2	19,0
PP (1)	5,0	4,1
PP (2)	4,3	3,14
PET (1)	8,0	0,6
PET (2)	8,0	1,6



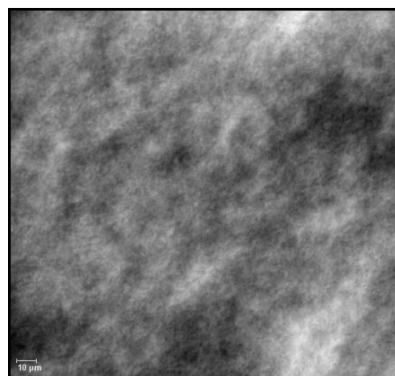
PTFE (1)



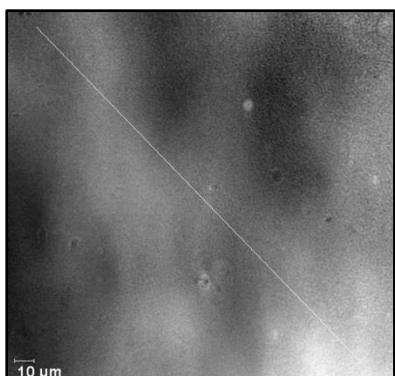
PTFE (2)



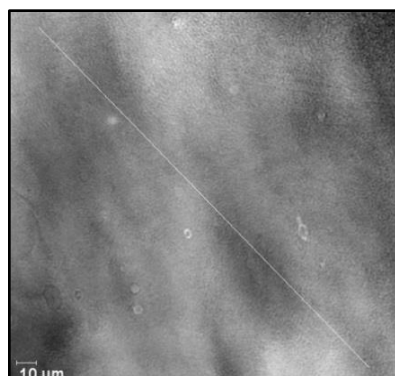
HDPE (1)



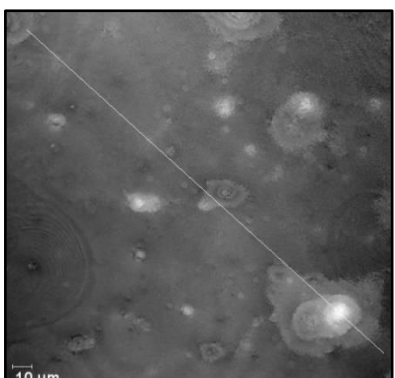
HDPE (2)



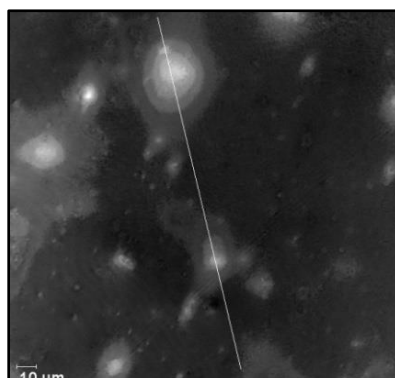
PP (1)



PP (2)



PET (1)

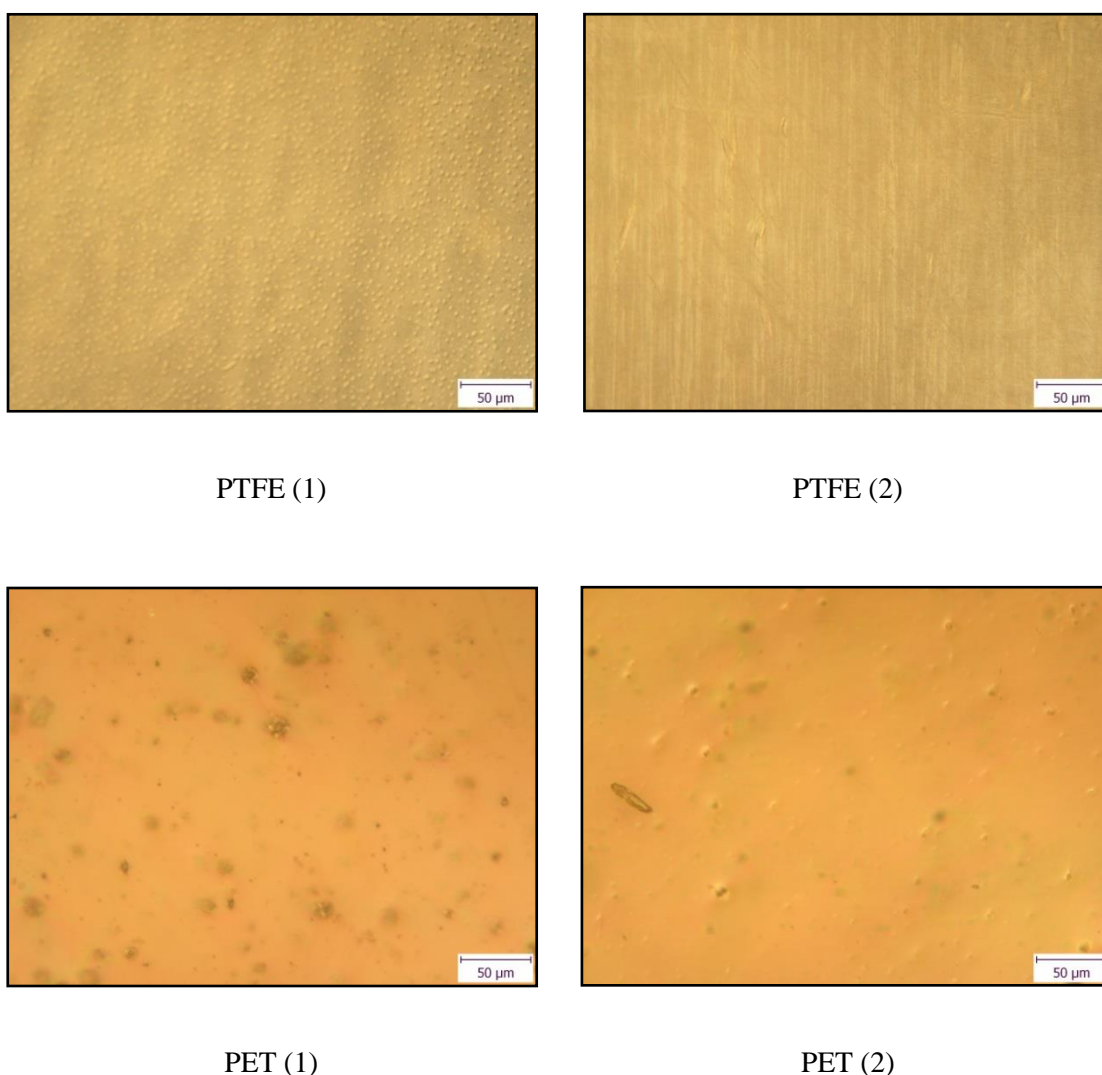


PET (2)

Obrázek 30 Morfologie povrchů folií měřena technikou DHM.

Z hlediska použitých materiálů bylo zjištěno, že největší hrubost Sa měla HDPE folie, a to podobnou z obou stran. Nejmenší hrubost, a to opět z obou stran, byla naměřena u PP a PET folií. Největší rozdíl v hrubosti mezi stranou (1) a (2) byl naměřen pro PTFE folii, tab. 9. To je v souladu s pozorovanou odlišnou povrchovou morfologií, obr. 29 a 30.

Povrchy polymerních folií byly rovněž posuzovány pomocí optického mikroskopu Olympus-BX60 (Olympus, Japonsko), (zvětšení 500x). Na obr. 31 je vidět odlišná hrubost a morfologie povrchu stran (1) a (2) pro polymerní folie PTFE a PET.



Obrázek 31 Povrch vybraných polymerních folií měřený optickým mikroskopem.

5. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo měření smáčivosti povrchů komerčně dostupných polymerních folií a zjištění jejich volné povrchové energie.

Pro měření byly vybrány čtyři polymerní folie: (i) polytetrafluorethylen (PTFE), (ii) polypropylen (PP), (iii) polyethyltereftalát (PET) a (iv) polyethylen o vysoké hustotě (HDPE). Kontaktní úhel byl měřen optickým tenziometrem metodou přisedlé kapky. Všechna měření byla prováděna na obou stranách folií, pětkrát pro každou kapalinu.

Vzhledem k obtížnosti měření kontaktního úhlu na tenkých foliích byla metoda nejprve testována na dvou pevných materiálech, na jednom amorfním (silikátové sklo) a jednom krystalickém (monokrystalický křemík (111)). Pro měření bylo použito pět kapalin: glycerol, formamid a voda jako polární a diiodmethan a α -bromnaftalen jako kapaliny disperzní. Hodnota kontaktního úhlu byla zjišťována v první sekundě měření a v ustáleném stavu. Pro výpočet povrchové energie pevných látek metodou Owens, Wendt, Rabel, Kaelbleovou (OWRK) byla použita hodnota kontaktního úhlu v ustáleném stavu.

V případě měření kontaktního úhlu na silikátovém skle bylo zjištěno, že největší kontaktní úhel měl glycerol ($62,99 \pm 1,86^\circ$). Nejmenší kontaktní úhel ($18,45 \pm 0,35^\circ$) měl α -bromnaftalen, smáčí tedy povrch nejlépe. Při měření na monokrystalickém křemíku (111) bylo zjištěno, že jeho povrch nejlépe smáčí formamid ($11,38 \pm 0,53^\circ$) a nejhůře pak diiodmethan ($69,23 \pm 1,12^\circ$).

Celková povrchová energie monokrystalického křemíku (111) ($\gamma^{\text{tot}} = 55,71 \text{ mJ/m}^2$) je vyšší než celková povrchová energie silikátového skla ($\gamma^{\text{tot}} = 41,98 \text{ mJ/m}^2$). Hodnoty disperzních složek obou materiálů jsou podobné ($\gamma^{\text{d}} = 34,5 \text{ mJ/m}^2$, resp. $\gamma^{\text{d}} = 30,9 \text{ mJ/m}^2$). Rozdíl v celkové povrchové energii tvoří polární složka. Pro silikátové sklo má hodnotu $\gamma^{\text{p}} = 7,44 \text{ mJ/m}^2$, pro monokrystalický křemík (111) pak $\gamma^{\text{p}} = 24,80 \text{ mJ/m}^2$. Povrch monokrystalického křemíku (111) je tedy oproti silikátovému sklu polárnější.

Použitá metoda OWRK vyžaduje použití minimálně dvou kapalin, a to jedné polární a druhé disperzní. Při studiu kontaktního úhlu polymerních folií byly použity dvě kapaliny, glycerol jako polární kapalina a diiodmethan jako kapalina disperzní. Kontaktní úhly byly měřeny na obou stranách folií. Při měření kontaktního úhlu

dijodmethanu byla naměřena největší hodnota na PTFE folii, a to z obou stran ($106,85 \pm 0,78^\circ$, resp. $90,35 \pm 0,53^\circ$). Nejmenší kontaktní úhel, a tedy nejlepší smáčivost, byl naměřen pro obě strany PET folie. Porovnáme-li kontaktní úhly v rámci jedné a druhé strany folií, nejmarkantnější rozdíl, a to $\sim 17^\circ$, byl naměřen na PTFE folii. Při měření kontaktního úhlu glycerolu byl největší kontaktní úhel opět naměřen na PTFE folii, a to z obou stran ($125,38 \pm 1,09^\circ$, resp. $111,64 \pm 0,21^\circ$). Nejmenší pak na PET folii.

Porovnáním dosažených výsledků bylo zjištěno, že při testování glycerolem byly všechny kontaktní úhly větší než v případě použití dijodmethanu. Nejlépe smáčivý pro obě kapaliny je PET. Obecně lze říci, že použité folie jsou špatně smáčivé až nesmáčivé s výjimkou dijodmethanu na PET.

Pro výpočet povrchové energie polymerních folií byla i v tomto případě použita metoda OWRK. Největší celková povrchová energie byla vypočtena pro PET folii z obou stran ($\gamma^{\text{tot}} = 46,97 \text{ mJ/m}^2$, resp. $\gamma^{\text{tot}} = 43,94 \text{ mJ/m}^2$), nejmenší pro PTFE folii rovněž z obou stran ($\gamma^{\text{tot}} = 6,74 \text{ mJ/m}^2$ a $\gamma^{\text{tot}} = 12,83 \text{ mJ/m}^2$). Povrchová energie HDPE a PP folií pak byla $\sim 28 \text{ mJ/m}^2$ a byla z obou stran podobná. Byly porovnány nejen celkové povrchové energie, ale i jejich disperzní a polární složky a bylo zjištěno, že pro všechny folie je celková povrchová energie tvořena z $\sim 98\%$ disperzní složkou γ^d , což souvisí s typem vazeb a strukturou těchto materiálů. Polární složka se podílí na celkových povrchových energiích $\sim 2\%$. Při posuzování a porovnávání výsledků je potřeba mít na paměti, že vypočítané povrchové energie závisejí na použitém modelu i na kombinaci použitých kapalin.

Povrchové vlastnosti, a tím i kontaktní úhel, mohou být ovlivněny složením, polaritou, hrubostí a morfologií povrchu daného materiálu. Měření kontaktního úhlu bylo tedy porovnáno s výsledky charakterizace povrchu pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a digitálního holografického mikroskopu (DHM). Uvedenými metodami byla sledována morfologie a hrubost povrchů. Rozdílné výsledky velikosti hrubosti Sa jsou dány rozdílnou velikostí skenované plochy u jednotlivých metod. Sledovaná plocha pro DHM byla větší, tedy bližší ploše kapky použité pro měření kontaktního úhlu. Proto považujeme výsledky dosažené touto metodou za relevantnější. Získané výsledky byly v souladu s pozorováním povrchu pomocí optického mikroskopu.

Pomocí DHM bylo zjištěno, že největší hrubost S_a , porovnatelná z obou stran, měla HDPE folie. Nejmenší hrubost S_a , a opět z obou stran podobná, byla naměřena pro PP a PET folie. Největší rozdíl v hrubosti mezi stranami měla PTFE folie. To je v souladu s odlišnou povrchovou morfologií zjištěnou pomocí mikroskopie atomárních sil. Odlišná morfologie i hrubost pravděpodobně souvisí s technologií výroby polymerních folií.

6. Literatura

- [1] Ducháček V., *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3rd ed. VŠCHT Praha, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-788-0.
- [2] Švorčík V., *Polymery stručně* [online]. [cit-16-04-26]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/4894705-V-svorcik-polymery-polymery-strucne.html>. 2016.
- [3] Granitol: *www stránky firmy*. [online]. [cit. 16-05-04]. Dostupný z: <http://www.granitol.cz/produkty/hdpe-folie-mikroten/>, 2014.
- [4] Šňupárek J., *Makromolekulární chemie*. Vyd.3. Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [5] Mleziva J., Šňupárek J., *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vyd. 2. Sobotáles Praha, 2000. ISBN 978-80-8592-072-7.
- [6] Bartovská L., Šišková M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6th ed. VŠCHT Praha, 2010. ISBN 978-80-7080-745-3. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-745-3.
- [7] Pouchlý J., *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 3rd ed. VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-674-6.
- [8] Čičmanec P., Hájek M., Drobná H., Frolich K., *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Univerzita Pardubice [online]. [cit. 16-05-08]. Dostupné z: Studentský Intranet, Univerzita Pardubice., 2014.
- [9] Chapman J. C., Porter H.L., *Proceedings of the Royal Society London, A 83* (1910) 65-67.
- [10] Bartovská L., Šišková M., *Co je co v povrchové a koloidní chemii*, Výkladový slovník. VŠCHT Praha [online]. [cit. 16-05-10]. Dostupný z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/, 2005.
- [11] Novák J., *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. 1st od. VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné také z:

- http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-675-3.
- [12] Zenkiewicz M., *Methods for the calculation of surface free energy of solids*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering [online]. [cit. 16-05-15] vol.24, issue 1. Dostupné z: http://www.journalamme.org/papers_vol24_1/24116.pdf, 2007.
- [13] Owens D.K., Wendt R.C., *Estimation of the surface free energy of polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 13 (1969) 1741-1747.
- [14] Wu S., *Polar and nonpolar interactions in adhesion*, Journal of Adhesion, 5 (1973) 39-55.
- [15] Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., Siboni S., Morra M.J., *The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 271 (2004) 434-452.
- [16] Siboni S., Della Volpe C. D., Maniglio D., Brugnara M., *The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the equation of state approaches*, Journal of Colloid and Interface Science, 271 (2004) 454-460.
- [17] Kwok D.Y., Neumann A.W., *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, Advances in Colloid and Interface Science 81 (1999) 167-249.
- [18] Kaplanová M., Vališ J., Jašůrek B., Syrový T., *Effect of surface roughness on surface free energy of coated papers*. Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology. Univerzita Pardubice, 17 (2011) 307-321.
- [19] Kusák I., *AFM mikroskopie*. Ústav fyziky FAST VUT Brno. [online]. [cit. 16-05-25]. Dostupné z: <http://fyzika.fce.vutbr.cz/studium-studijni-materialy-afm-mikroskopie>, 2010.
- [20] Kubínek R., *Moderní světelná a elektronová mikroskopie*. Univerzita Palackého v Olomouci. [online]. [cit. 16-05-25]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/prezentace/kubinek/SMaEM.pdf>, 2012.
- [21] Hamaguchi T., Uekita T., *The Effect of Pressure Sensitive Adhesive Basic Properties for the Application Performance of Adhesive Tape*, Proceeding of the 20th. Meeting of the Adhesion Soc., (1997) 569-571.

- [22] Buršíková V., Sťahel P., Navrátil Z., Buršík J., Janča J., *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle measurment*, Masaryk University Brno, 2004. 1st edition, ISBN 80-210-3563-3.
- [23] Řezníčková A., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V., *Characterization of Surface Nanostructures on Thin Polyolephine Foils*, Journal of Nano Research 27 (2014) 31-39.