Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Měření povrchové energie polygrafických materiálů

Jakub Kříž

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2016/2017**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Jakub Kříž**
Osobní číslo:	**C14167**
Studijní program:	**B3441 Polygrafie**
Studijní obor:	**Polygrafie**
Název tématu:	**Měření povrchové energie polygrafických materiálů**
Zadávající katedra:	**Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte odbornou literaturu týkající se měření povrchové energie.
2. Seznamte se s přístroji a metodami používanými na KPF pro stanovení povrchové energie pevných a kapalných materiálů. Změřte kontaktní úhly standardních kapalin na vybraných materiálech a stanovte jejich povrchovou energii.
3. Na základě vlastních zkušeností s měřením a vyhodnocením dat, navrhněte úpravu postupů měření a vyhodnocení měřených dat tak, aby se zvýšila přesnost a reprodukovatelnost měření.
4. Získané výsledky analyzujte a přehledně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Vališ, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **21. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23. 2. 2018

Jakub Kříž

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu této bakalářské práce Ing. Janu Vališovi, Ph.D. za rady a pomoc při tvorbě této bakalářské práce.

ANOTACE

Cílem této bakalářské práce bylo měření a vyhodnocení kontaktních úhlů testovacích kapalin na polygrafických materiálech s následným vyhodnocením dat pro stanovení volné povrchové energie materiálů. Zkušenosti získané tímto měřením jsou pak použité pro návrhy úprav postupu měření a vyhodnocování dat, aby se zvýšila přesnost a reprodukovatelnost měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

kontaktní úhel, polygrafické materiály, volná povrchová energie

ANNOTATION

The goal of this bachelor thesis was measuring and evaluation of contact angles of tests liquids on printing materials with the following data evaluation for determination of surface free energy of materials. Gained experience is then used to propose modifications of measurements procedure and data evaluation in order to increase precision and reproducibility of measurements.

KEY WORDS

contact angle, printing materials, surface free energy

Obsah

1 Úvod 10

2 TEORETICKÁ ČÁST 11

2.1 Povrchové napětí, povrchová energie 11

2.1.1 Povrchové napětí kapalin 11

2.1.2 Volná povrchová energie 11

2.1.3 Mezifázová volná energie 11

2.1.4 Mezimolekulární interakce 11

2.1.5 Fázové rozhraní 13

2.1.6 Kohezní a adhezní práce 13

2.1.7 Kapka kapaliny na tuhém povrchu 14

2.1.8 Kapalina v kapiláře 14

2.2 Faktory ovlivňující rovnovážný kontaktní úhel 15

2.2.1 Adsorpce 15

2.2.2 Drsnost 15

2.3 Metody stanovení povrchového napětí kapalin 16

2.3.1 Statické metody 16

2.3.2 Dynamické metody 18

2.4 Stanovení volné povrchové energie 18

2.4.1 Zismanova metoda 18

2.4.2 Fowkesova metoda 19

2.4.3 OWRK teorie (Owens, Wendt, Rabel a Kaelble) 20

2.4.4 Wuova teorie 20

2.4.5 van Ossova–Goodova acido-bazická teorie 21

3 Experimentální část 22

3.1 Experimentální materiály 22

3.2 Testovací kapaliny 24
3.3 Experimentální zařízení 25
3.4 Postup měření 26
3.4.1 Příprava vzorků 26
3.4.2 Práce s CAM 100 26
3.4.3 Práce s Tenziometrem K6 28
3.4.4 Práce s programem CAM 100 a See Software 28
4 Výsledky měření 30
4.1 Teflon 31
4.2 Polypropylen 35
4.3 Ofsetová forma – tisknoucí místa 39
4.4 Ofsetová forma – netisknoucí místa 42
4.5 Ofsetový potah 46
4.6 Forma pro ofset bez vlhčení – tisknoucí místa 49
4.7 Forma pro ofset bez vlhčení – netisknoucí místa 51
4.8 Povrchová napětí testovacích kapalin změřená Tenziometrem K6 53
Závěr 56
Citovaná literatura 57

1 Úvod

V polygrafickém průmyslu je volná povrchová energie materiálů nebo povrchové napětí kapalin důležitou vlastností. Klíčovou roli hraje v ofsetovém tisku. Už vlhčicí roztok musí obsahovat aditiva pro snížení povrchového napětí, aby se dobře smáčela netisknoucí místa. Mezipovrchové napětí mezi vlhčicím roztokem a tiskovou barvou hraje důležitou roli při tvorbě emulze či při dělení těchto fází. Samotná tisknoucí a netisknoucí místa mají právě takové hodnoty volné povrchové energie, aby došlo k oddělení tiskové barvy a vlhčicího roztoku za vzniku tiskového obrazu.

V této práci byla pro měření volné povrchové energie polygrafických materiálů použita obecně rozšířená metoda přisedlé kapky. V této metodě se měří kontaktní úhly kapek testovacích kapalin na površích. Pro samotné stanovení volné povrchové energie materiálů byly použity různé matematické modely a výsledky byly porovnané s tabelovanými hodnotami.

V závěru jsou vypsány vhodné matematické modely a poznatky z měření kontaktních úhlů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Povrchové napětí, povrchová energie

2.1.1 Povrchové napětí kapalin

Síly působící na molekulu uvnitř kapalin se navzájem kompenzují. U povrchu kapaliny je však molekula vystavena pouze silám působícím z vnitřních molekul kapalné fáze. [1] Povrchové napětí γ kapaliny je tedy síla působící v tečné rovině k povrchu kapaliny. Má tendenci smršťovat a minimalizovat povrch. Jednotkou je síla na jednotku délky N/m. [2] Vlivem těchto sil je na rozhraní mezi dvěma fázemi tenká blána o tloušťce 10^{-9} až 10^{-8} m. [3]

2.1.2 Volná povrchová energie

Volná povrchová energie materiálu σ je práce, která by měla být dodána pro vytvoření nového povrchu o jednotkové ploše. Udává se jako energie na jednotku plochy J/m^2. [2] Při zvětšení plochy fázového rozhraní se zvyšuje Gibbsova a Helmholtzova energie systému. V rovnovážném stavu odpovídají tyto energie minimálním hodnotám, a proto se systém snaží zmenšit plochu fázového rozhraní na minimum. Nejmenší možný povrch při určitém objemu má koule, proto kapky mají kulový tvar. [1]

2.1.3 Mezifázová volná energie

Pokud dvě nemísitelné fáze mají ploché rozhraní mezi nimi, můžeme za mezipovrchovou volnou energii σ_{12} označit práci, která by měla přinést molekuly z vnitřního objemu na stykovou hranici k vytvoření nového rozhraní o jednotkové ploše. [2]

2.1.4 Mezimolekulární interakce

Molekuly při vzájemném přiblížení působí na sebe slabými přitažlivými silami, ale při nižších teplotách združují molekuly do tzv. agregátních stavů. Tyto síly nazývající se mezimolekulární interakce způsobují existenci nízkomolekulárních látek v kondenzovaných stavech při dostatečně nízké teplotě (H_2O, CO_2, toluen…). [4] Přitažlivé síly mezimolekulární interakce F mezi molekulami klesají se sedmou mocninou vzdálenosti r

$$F = -\frac{k}{r^7} \tag{1}$$

kde k je kladná konstanta. [3]

Mezimolekulární interakce lze podle fyzikálně chemické podstaty rozdělit na dva druhy:

1. van der Waalsovy síly
2. vazba vodíkovým můstkem

2.1.4.1 van der Waalsovy síly

Tyto síly se vyskytují při přiblížení jakýchkoli dvou molekul. Jsou to také jediné síly mezi molekulami, jež mají obě stálou elektronovou konfiguraci a minimální tendenci změnit své dosavadní vazebné uspořádání. Van der Waalsovy síly jsou tvořeny příspěvky trojího druhu:

1. coulombické síly
2. indukční síly
3. disperzní síly

Coulombické dipól-dipólové síly

Vznikají v systému atomových útvarů, které mají elektrický dipól, tedy u molekul, jejichž kovalentní vazba je polární. Molekuly při zaujímaní vzájemné polohy preferují některé pozice, a to ty, při nichž je energie systému nízká. V kapalinách dochází vlivem tepelného pohybu k porušování vzniklých konfigurací. Naproti tomu v krystalech se uspořádání zachovává. Orientační sdružování se nazývá Keesonův efekt. Je nezanedbatelnou částí celkové slabé interakce polárních molekul (H_2O, NH_3, SO_2…)

Coulombické dipól-molekulové a dipól-dipólové indukční síly

Molekula s permanentním dipólem vyvolává deformaci elektronového obalu blízké molekuly za vzniku indukovaného dipólového momentu. Indukčním působením zesílené dipóly se k sobě poutají elektrostatickými silami. Tento jev se nazývá Debyeův efekt. Pokud interagují dva a více permanentních dipólů, nazýváme vzniklé silové působení dipól-dipólové indukční síly. Jestliže jedna z molekul nemá permanentní dipól, jedná se o dipól-molekulové síly. Indukční síly jsou poměrně slabé a jsou závislé na velikosti permanentních dipólových momentů a na jejich polarizovatelnosti (deformovatelnosti elektronového obalu). Polarizovatelnost roste se zvětšující se vzdáleností valenčních elektronů od jader atomů a s počtem a delokalizací elektronů.

Disperzní síly,

Tyto síly se jako jediné projevují u nepolárních molekul. Jsou způsobeny neustálou oscilací elektronů v potenciálové jámě atomových jader. V každém časovém okamžiku jsou polohy záporně nabitých elektronů a kladných nábojů jader v náhodných místech. Molekula je tedy časově proměnným dipólem, ale její vektorový součet všech hodnot dipólových momentů je u nepolární molekuly roven nule. Pokud se k molekule s časově proměnným

dipólem přiblíží jiná molekula, bude se v ní indukovat další proměnný dipól. Tato interakce se nazývá Londonův efekt a je tím větší, čím polarizovatelnější jsou molekuly. [4]

2.1.4.2 Vodíkové můstky

Tato vazba vzniká mezi elektronegativním atomem a vodíkovým atomem, který je připojený k druhému relativně elektronegativnímu atomu. Stejně jako van der Waalsovy síly, jsou vodíkové můstky založené na elektrostatické interakci, avšak zesílené vodíkem, což umožňuje kratší vzdálenost mezi dipóly či náboji. [5] Atomy dostatečně elektronegativní pro vytvoření této vazby jsou v podstatě jen atomy fluoru, kyslíku a dusíku. Sloučeniny s touto vazbou mají oproti podobným sloučeninám bez vodíkových vazeb vyšší body varu a tání, větší výparná tepla, větší viskozitu atd. [4]

2.1.5 Fázové rozhraní

Fáze, tedy části objemu systému s konstantními nebo spojitě měnícími se vlastnostmi, jsou odděleny fázovým rozhraním. V makroskopickém měřítku se vlastnosti na fázovém rozhraní mění skokově, i když fázová rozhraní mají tloušťku jednoho až několik molekulárních průměrů. Podle skupenského stavu stýkajících se fází jsou rozlišována fázová rozhraní:

kapalina/plyn (l/g)
kapalina/kapalina (l/l)
pevná látka/plyn (s/g)
pevná látka/kapalina (s/l)
pevná látka/pevná látka (s/s)

Rozhraní kapalina/plyn a pevná látka/plyn se nazývají povrchy. [6]

2.1.6 Kohezní a adhezní práce

Koheze popisuje interakce mezi molekulami stejného typu a říká, jak je obtížné rozdělit pevnou látku či kapalinu na dvě části. Všechny látky jsou svázány kohezními silami. Kohezní práce W_k je práce potřebná k rozdělení sloupce pevné látky či kapaliny o jednotkovém průřezu na dvě části. Tímto krokem se vytvoří dva nové rovnovážné povrchy. [2]

$$W_k = 2\gamma_A \tag{2}$$

Adheze je interakce mezi dvěma různými typy molekul. Adhezní práce W_a je práce potřebná k rozdělení sloupce dvou rozdílných fází spojených rozhraním o jednotkové ploše. Po tomto ději zanikne rozhraní mezi oběma sloupci a vzniknou dvě nová rozhraní. [1]

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{3}$$

Pokud je součet povrchové energie či povrchového napětí kapaliny a mezipovrchového napětí/energie menší než povrchové napětí/energie druhé fáze, dochází k rozestírání kapaliny. To znamená, že adhezní práce je větší než práce kohezní. Pokud je tedy

$$S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \tag{4}$$

pak platí, že při $S_{A/B} \geq 0$, dochází k rozestírání kapaliny A na povrchu B a naopak při $S_{A/B} < 0$ se vytvoří na povrchu kapka. Tento vztah se nazývá Harkinsův rozestírací koeficient. [2]

2.1.7 Kapka kapaliny na tuhém povrchu

O chování kapky kapaliny na povrchu tuhé látky rozhodují hodnoty mezifázových energií. Kapka je v rovnováze díky vyrovnání třech sil, konkrétně mezifázových energií mezi pevnou látkou a kapalinou (s/l), pevnou látkou a plynem (s/g) a mezi kapalinou a plynem (l/g). [2] Malé množství kapaliny se může na rovném povrchu rozetřít do souvislé vrstvy nebo vytvořit kapku. První případ nastává, pokud je povrchová energie pevné látky (mezifázové napětí s/g) větší než součet povrchové energie kapaliny (mezifázové napětí l/g) a mezifázové energie pevné látky a kapaliny.

$$\sigma_{sg} > \sigma_{\mathrm{lg}} + \sigma_{sl} \tag{5}$$

Druhý případ nastává při $\sigma_{sg} < \sigma_{\mathrm{lg}} + \sigma_{sl}$, nedochází již k rozestírání a kapka zaujímá rovnovážný tvar, který charakterizuje kontaktní úhel θ. Tento úhel svírá tečna k povrchu kapky s rozhraním pevná látka/kapalina v bodě linie smáčení. [1] Malé hodnoty θ znamenají silnou interakci mezi pevnou látkou a kapalinou, kapalina má snahu se roztírat po povrchu nebo dobře smáčet, zatímco vysoké hodnoty θ indikují slabou interakci a špatné smáčení. Nulový kontaktní úhel představuje dokonalé smáčení. Rovnovážný kontaktní úhel popsal jako první Thomas Young v roce 1805. Podmínka rovnováhy je vyjádřená jako vektorový součet mezifázových napětí na trojfázovém rozhraní. [2]

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{\mathrm{lg}} \cos\theta \tag{6}$$

Povrchy smáčené kapalinami jsou označované jako lyofilní, respektive hydrofilní, je-li kapalinou voda. Povrchy špatně smáčené kapalinami jsou označovány jako lyofobní, respektive hydrofobní. [1]

2.1.8 Kapalina v kapiláře

V kapilárách ponořených do kapaliny se hladina kapaliny ustavuje výše (kapilární elevace) nebo níže (kapilární deprese) než je hladina mimo kapiláru. [1] Případ kapilární elevace nastává, pokud kapalina smáčí stěnu kapiláry, tudíž kapalina vytvoří konvexní tvar v oblasti trojfázového rozhraní. Naopak kapilární deprese nastane při nesmáčení kapaliny stěny kapiláry za vzniku konkávního tvaru kapaliny v oblasti trojfázového rozhraní. Rozdíl tlaků Δp mezi hladinou v kapiláře a hladinou mimo kapiláru je roven

$$\Delta p = \Delta \rho g h = \frac{2\gamma}{r} \tag{7}$$

kde $\Delta\rho$ je rozdíl hustot mezi kapalinou a okolním plynem, g je tíhové zrychlení Země, h je výška hladiny kapaliny v kapiláře, γ je povrchové napětí kapaliny a r je poloměr kapiláry. Tato rovnice se také zapisuje ve tvaru

$$rh = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g} = a^2 \tag{8}$$

kde a^2 je kapilární konstanta.

V případě kdy kapalina smáčí kapiláru v nenulovém kontaktním úhlu θ platí [7]

$$\Delta p = \Delta \rho g h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \tag{9}$$

2.2 Faktory ovlivňující rovnovážný kontaktní úhel

2.2.1 Adsorpce

Adsorpce je děj, při němž jsou molekuly plynu nebo kapky vázány k povrchu pevné látky. Vede ke snížení povrchové energie pevné látky z hodnoty σ_{s0} na hodnotu σ_{sg}. Rozdíl hodnot σ_{s0} a σ_{sg} je povrchový tlak π. Youngova rovnice má potom tvar

$$\gamma_l \cdot \cos\theta = \sigma_{s0} - \pi - \gamma_{sl} \tag{10}$$

Tento jev má vliv především na povrchy s vysokou povrchovou energií jako jsou sklo, křemen, kovy, anorganické soli, … [8]

2.2.2 Drsnost

Rýhy na povrchu se mohou projevovat jako kapiláry, v níž kapalina stoupá, pokud je úhel θ ostrý. V případě tupého θ kapalina klesá. Drsné povrchy jsou obvykle lépe smáčeny dobře smáčejícími kapalinami než hladké povrchy, zatímco u špatně smáčejících kapalin je tomu naopak. [8] Drsnost lze zakomponovat do Youngovy rovnice díky Wenzelovu vztahu

$$r_w = \frac{\cos\theta_e^r}{\cos\theta_e^s} = \frac{A^r}{A^s} \tag{11}$$

kde r_w je poměr skutečné plochy povrchu A^r a zdánlivé plochy A^s, $\cos\theta_e^r$ je kontaktní úhel na drsném povrchu a $\cos\theta_e^s$ je kontaktní úhel na hladkém povrchu.

V Youngově rovnici pak můžeme zapsat [2]

$$\cos\theta_e^r = r_w \cos\theta_e^s = r_w \left(\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{\mathrm{lg}}} \right) \tag{12}$$

2.3 Metody stanovení povrchového napětí kapalin

Experimentální metody stanovení povrchového napětí se dají rozdělit na dva typy:

2.3.1 Statické metody

V praxi existuje mnoho metastabilních stavů kapky na pevném podkladu, proto pozorované kontaktní úhly nejsou obvykle stejné jako teoretická předpověď.

2.3.1.1 Metoda kapilární elevace

Metodou kapilární elevace se zaznamenává výše kapilární elevace měřené kapaliny v kapiláře. Kapilára je obvykle skleněná, protože sklo je smáčeno většinou kapalin. Povrchové napětí je u této metody rovno

$$\gamma = \frac{rh\Delta\rho g}{2} \tag{13}$$

kde r je poloměr kapiláry, h je výška elevace kapaliny v kapiláře, $\Delta\rho$ je rozdíl hustot mezi tekutinami v kapiláře (obvykle mezi měřenou kapalinou a vzduchem) a g je tíhové zrychlení Země. Člen rh je také nazýván jako kapilární konstanta a^2. [2]

2.3.1.2 Metoda vyhodnocování objemu nebo hmotnosti kapky

Metoda měření objemu kapky nebo hmotnosti kapky spočívá v odkapávání kapaliny ze skleněné trubičky s úzkou špičkou o poloměru cca. 2–3 μm. Velikost kapky je dána povrchovým napětím. Povrchové napětí je rovno

$$\gamma = \frac{m}{2\pi r f} \tag{14}$$

kde m je hmotnost kapky, π je Ludolfovo číslo, r je vnitřní poloměr špičky pro nesmáčivé kapaliny a vnější poloměr špičky pro smáčivé kapaliny, f je opravný člen, který je roven

$$f = \frac{r}{a} = \frac{r}{V^{1/3}} \tag{15}$$

přičemž a je druhá odmocnina kapilární konstanty a V je objem kapky. Tento člen je zaveden z důvodu neúplného odtržení kapky ze špičky. U této metody se často provádí odkapání zhruba 20–30 kapek jejichž hmotnost se zprůměruje. [2]

2.3.1.3 Metoda maximálního tlaku v bublině

Metoda maximálního tlaku v bublině je založena na maximálním tlaku, který je potřeba k odtržení bubliny z kapiláry do kapaliny. Při vzniku hemisférické bubliny na konci kapiláry se ustanoví rovnováha tlaků

$$p_{\max} = p_{hyd} + p_{kap} = gh\Delta\rho + \frac{2\gamma}{r} \tag{16}$$

kde p_{max} je maximální tlak potřebný k odtržení bubliny z kapiláry, p_{hyd} je hydrostatický tlak, p_{kap} je kapilární tlak, g je tíhové zrychlení Země, h je hloubka ponoření špičky kapiláry pod hladinou, $\Delta\rho$ je rozdíl hustot mezi tekutinou v kapiláře a měřenou kapalinou, γ je povrchové napětí měřené kapaliny a r je vnitřní poloměr špičky kapiláry u kapalin, které smáčejí špičku kapiláry, či vnější poloměr špičky u kapalin, které nesmáčejí špičku kapiláry. [2]

2.3.1.4 Metoda odtrhového kroužku

Metoda odtrhového kroužku pojmenovaná po francouzském vědci du Noüy je jednou z nejstarších metod měření povrchového napětí. Metoda využívá torzních vah, na kterých je zavěšen platinový kroužek o poloměru několika centimetrů. Kroužek se dá do kontaktu s hladinou a posléze je pomalu zdvihován do té doby, než se odtrhne od kapaliny. Síla k tomuto odtržení je rovna

$$F_{\max} = f\,2\left(2\pi r\right)\gamma \tag{17}$$

kde F_{max} je síla potřebná k odtržení, f je opravný člen, π je Ludolfovo číslo, r je průměr kroužku a γ je povrchové napětí.

Torzní váhy jsou však často kalibrovány, takže odpadá nutnost výpočtu a stačí pouze odečíst hodnotu povrchového napětí z vah. [2]

2.3.1.5 Metoda Wilhelmyho destičky

Metoda Wilhelmyho destičky používá tenkou platinovou destičku zavěšenou na vahách, která je částečně ponořena do kapaliny, přičemž se na ní vytvoří meniskus kapaliny. Přítomnost menisku vytváří sílu, která táhne destičku dolů. Tato síla je rovna hmotnosti menisku na destičce. Nádoba s kapalinou se snižuje dolů, dokud se destička neodtrhne od kapaliny a z vah se odečte maximální síla, která je rovna

$$F_{\max} = F_{men} + m = o\gamma \tag{18}$$

kde F_{men} je tíha menisku, m je hmotnost destičky, o je obvod destičky a γ je povrchové napětí. Tato rovnice platí pouze, pokud je kontaktní úhel θ mezi kapalinou a destičkou nula. Při nenulovém kontaktním úhlu θ platí [2]

$$\gamma = \frac{F_{men}}{o \cos\theta} \tag{19}$$

2.3.2 Dynamické metody

Dynamickými metodami se studují nerovnovážné systémy a sledují se změny v povrchovém napětí a relaxačních efektů v malém časovém rozmezí. Nerovnovážné systémy se vyskytují například při odstraňování nečistot povrchově aktivními látkami či vzniku a rozdružování pěny. [2]

2.3.2.1 Metoda rostoucího tlaku v bublině

Metoda rostoucího tlaku bubliny využívá zavěšenou bublinu na kapiláře a tlakovou mikro pumpu. Během zvětšování a smršťování bubliny se zaznamenává tlak, velikost a tvar, což umožňuje měření dynamického mezipovrchového napětí, od velmi rychlého růstu bubliny až po téměř rovnovážný stav bubliny. [2]

2.3.2.2 Metoda rotující kapky

Metoda rotující kapky využívá dvě nemísitelné kapaliny v rotující trubici. Měřená kapalina je jako kapka umístěna do hustší kapaliny v trubici a odstředivou silou se dosáhne tvaru elipsoidu měřené kapky. Pomocí úhlové rychlosti ω, délky vedlejší poloosy b a rozdílů hustot $\Delta\rho$ lze spočíst mezipovrchové napětí měřené kapaliny. [2]

$$\gamma_{12} = \frac{1}{4} b^3 \Delta\rho\omega^2 \tag{20}$$

2.4 Stanovení volné povrchové energie

2.4.1 Zismanova metoda

Základem této metody je vyhodnocování kontaktních úhlů kapalin o známém povrchovém napětí γ_{lg} na vzorku o neznámé kritické volné povrchové energii σ_c. Podle Zismana je hodnota σ_c rovna γ_{lg} při nulovém kontaktním úhlu. Pro toto stanovení se sestavuje graf závislosti kosinu kontaktního úhlu θ na povrchovém napětí kapaliny γ_{lg}. Výsledkem by měla být přímka, jejíž aproximací na $\cos\theta = 1$ se získá hodnota kritické volné povrchové energie σ_c. Zismanova rovnice má tvar:

$$\cos\theta = 1 - b\left(\gamma_{\mathrm{lg}} - \sigma_c\right) \tag{21}$$

směrnice přímky b má obvykle hodnotu 0,03–0,04. Tato metoda poskytuje σ_c, která ale není rovna povrchové energii σ_{sg}, ale je empirickou hodnotou charakterizující daný materiál.

Této metodě je vytýkána nejistota hodnoty σ_c z důvodu extrapolace a zakřivení empirických dat. Také se předpokládá, že polymery s polárními skupinami a vodíkovými vazbami mohou v důsledku interakce s kapalinou poskytovat σ_c závislou na povaze kapalin a polymeru. [2]

2.4.2 Fowkesova metoda

Tato metoda předpokládá, že volná povrchová energie je součtem všech přitažlivých sil v systému. Jsou to síly disperzní σ^L (London), dipól-dipólové síly σ^K (Keesom), dipól--molekulové síly σ^D (Debye), vodíkové můstky σ^H a acidobazické reakce σ^{AB}.

$$\sigma = \sigma^L + \sigma^K + \sigma^D + \sigma^H + \sigma^{AB} \tag{22}$$

Tento model lze zjednodušit na síly disperzní σ^D a síly nedisperzní σ^N. [9]

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^N \tag{23}$$

Fowkes předpokládal, že pro adhezní práci na rozhraní pevné látky a kapaliny jsou důležité pouze disperzní síly. Lze pak napsat

$$W^d = \sqrt{W_s^d W_{\mathrm{lg}}^d} = 2\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} \tag{24}$$

Pro mezipovrchové napětí pak platí

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \gamma_{\mathrm{lg}} - 2\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} \tag{25}$$

Kombinací této rovnice s Youngovou rovnicí se získá Youngova–Fowkesova rovnice

$$\gamma_{\mathrm{lg}} \cos\theta = -\gamma_{\mathrm{lg}} + 2\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} - \pi_\ell \tag{26}$$

kde π_ℓ představuje rovnovážný tlak filmu adsorbovaných par na pevném podkladu.

Při předpokladu, že π_ℓ je nulový pro nízkoenergetické materiály, kde γ_{lg} je větší než σ_{sg} lze vyjádřit kontaktní úhel θ

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\sigma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}{\gamma_{\mathrm{lg}}}\right) \tag{27}$$

Pro tuto rovnici se sestavuje graf závislosti kosinu θ na odmocnině $\gamma_{lg}^{d}/\gamma_{lg}$. Výsledkem je přímka začínající v bodě $\cos\theta = -1$ a se směrnicí dvou odmocnin σ_s^{d}. [2]

2.4.3 OWRK teorie (Owens, Wendt, Rabel a Kaelble)

Tato teorie rozšiřuje Fowkesovu metodu o situaci kde obě disperzní a polární složky sil hrají roli na rozhraní fází. Předpokládá se, že disperzní složky obou fází reagují mezi sebou a stejně je tomu u polárních složek. Disperzní a polární složky spolu neinteragují. Volná povrchová energie je pak součtem disperzních a polárních složek sil. Pro mezipovrchové napětí lze napsat [9]

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \gamma_{\mathrm{lg}} - 2\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \gamma_{\mathrm{lg}}^p} \tag{28}$$

Pro adhezní práci W_A pevné látky s kapalinou platí rovnice

$$W_A = 2\left(\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} + \sqrt{\sigma_s^p \gamma_{\mathrm{lg}}^p}\right) \tag{29}$$

Kombinací s Youngovou rovnicí se získá vztah [2]

$$\gamma_{\mathrm{lg}}\left(1 + \cos\theta\right) = 2\left(\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{\mathrm{lg}}^d} + \sqrt{\sigma_s^p \gamma_{\mathrm{lg}}^p}\right) \tag{30}$$

Rovnici (30) lze také vyjádřit ve tvaru přímky, což umožňuje vyhodnotit více než dvě kapaliny lineární regresí [9]

$$\frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_{\mathrm{lg}}}{\sqrt{\gamma_{\mathrm{lg}}^d}} = \sqrt{\sigma_s^p}\sqrt{\frac{\gamma_{\mathrm{lg}}^p}{\gamma_{\mathrm{lg}}^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \tag{31}$$

Teorie OWRK nesprávně předpovídá nemísitelnost ethanolu a acetonu s vodou jako v případě benzenu. Důvodem je chybná úvaha, že všechny polární materiály reagují mezi sebou jako funkce vnitřních polárních kohezních sil. To znamená

$$W_{sl}^p \neq 2\sqrt{\sigma_s^p \gamma_l^p} \tag{32}$$

Důvodem je, že polární interakce jsou většinou donor-akceptorové interakce. Pokud tedy jedna fáze má kyselé místa avšak druhá fáze postrádá zásaditá místa či naopak, je použití geometrického průměru u polární složky nevhodné. [2]

2.4.4 Wuova teorie

Tato teorie se zakládá na harmonickém průměru součtu disperzních a polárních příspěvků sil. Tento postup je výhodný zejména pro polární polymery.

$$\gamma_{\mathrm{lg}}\left(1+\cos\theta\right)=4\left(\frac{\sigma_{sg}^{d}\gamma_{\mathrm{lg}}^{d}}{\sigma_{sg}^{d}+\gamma_{\mathrm{lg}}^{d}}+\frac{\sigma_{sg}^{p}\gamma_{\mathrm{lg}}^{p}}{\sigma_{sg}^{p}+\gamma_{\mathrm{lg}}^{p}}\right) \tag{33}$$

Je také možná kombinace geometrického a harmonického průměru disperzních a polárních složek. Takový postup vykazuje dobré výsledky u povrchů s vysokými energiemi. [9]

$$\gamma_{\mathrm{lg}}\left(1+\cos\theta\right)=2\sqrt{\sigma_{sg}^{d}\gamma_{\mathrm{lg}}^{d}}+4\frac{\sigma_{sg}^{p}\gamma_{\mathrm{lg}}^{p}}{\sigma_{sg}^{p}+\gamma_{\mathrm{lg}}^{p}} \tag{34}$$

Wuova teorie má stejný problém jako OWRK teorie, protože vlastnosti vnitřních kohezních sil polárních interakcí nemůžou stanovit mezifázovou energii mezi dvěma různými materiály. [2]

Řešením rovnice (33) jsou dvě sady výsledků σ_{sg1}^{d}, σ_{sg1}^{p} a σ_{sg2}^{d}, σ_{sg2}^{p}. V této práci byla vybrána vždy ta sada výsledků, která se nejvíce blížila výsledkům ostatních metod.

2.4.5 van Ossova–Goodova acido-bazická teorie

Podle této metody se volná povrchová energie pevné látky skládá ze dvou složek, a to Lifshitzových-van der Waalsových (LW) sil zahrnující Londonovy, Keesomovy a Debyeovy interakce a acido-bazických (AB) sil způsobených přenosem elektronů mezi donory a akceptory, tedy i vodíkovými vazbami. Polární část povrchové energie může být rozdělena na část kyselou σ^{+} a zásaditou σ^{-} [9]

$$\sigma^{AB}=2\sqrt{\sigma^{+}\sigma^{-}} \tag{35}$$

Pro adhezní práci pak můžeme napsat

$$W_A=2\left(\sqrt{\sigma_s^{LW}\gamma_l^{LW}}+\sqrt{\sigma_s^{+}\gamma_l^{-}}+\sqrt{\sigma_s^{+}\gamma_l^{-}}\right) \tag{36}$$

Kombinací s Youngovou rovnicí se získá rovnice

$$\gamma_{\mathrm{lg}}\left(1+\cos\theta\right)=2\left(\sqrt{\sigma_s^{LW}\gamma_l^{LW}}+\sqrt{\sigma_s^{+}\gamma_l^{-}}+\sqrt{\sigma_s^{+}\gamma_l^{-}}\right) \tag{37}$$

kde levá strana rovnice představuje kohezi v kapalině a pravá strana adhezi mezi pevnou látkou a kapalinou. Pro výpočet povrchových parametrů σ_s^{LW}, σ_s^{+} a σ_s^{-} je potřeba změřit kontaktní úhly třech kapalin, z toho dvě kapaliny musí být polární a jedna nepolární. [2]

Pokud se v sadě kapalin nenachází nepolární kapalina (např. dijodmethan) jsou výsledné hodnoty volné povrchové energie řádově odlišné od reality. Příkladem mohou být tabulky 3, 10, 24 a 31.

3 Experimentální část

Cílem tohoto experimentu bylo měření a vyhodnocení povrchové energie polygrafických materiálů s následnou úpravou postupů měření a vyhodnocení dat, pro zvýšení přesnosti a reprodukovatelnosti měření. Jednalo se o povrch ofsetové formy (tisknoucí a netisknoucí místa), ofsetový gumový potah a povrch tiskové formy pro ofset bez vlhčení (tisknoucí a netisknoucí místa). Dále byly měřeny povrchové energie teflonu a polypropylenu. Měřili se kontaktní úhly čtyř testovacích kapalin na těchto materiálech, tj. vody, ethylenglykolu, formamidu a dijódmethanu. Měření probíhalo na přístroji CAM 100. Původně mělo být pro měření použitý i starší přístroj See System, ale kvůli technickým problémům nebyl použit. Pro vyhodnocení kontaktních úhlů byly využity programy CAM 100 a program See System.

Metodou odtrhového kroužku byly změřeny povrchová napětí testovacích kapalin. Tyto hodnoty byly porovnány s tabelovanými hodnotami.

3.1 Experimentální materiály

Ofsetová deska

Ofsetová deska se v ofsetovém tisku používá pro vytvoření obrazových prvků. Základ desky tvoří hliník o maximální tloušťce 0,3 mm, který má zároveň funkci netisknoucích míst. Na hliníkovém základu je mikrometrová vrstva fotocitlivé vrstvy tvořící tisknoucí prvky. [10]

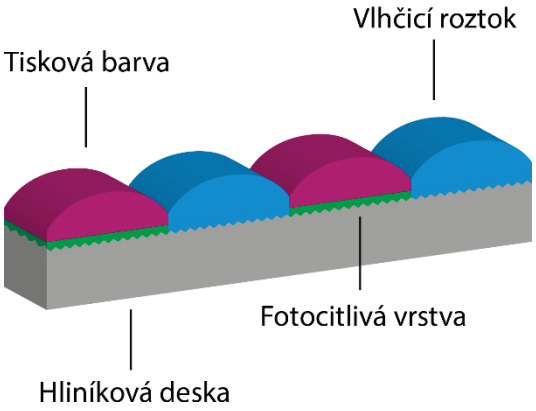
Netisknoucí místa ofsetové formy – hliníková vrstva

Hliník je povrchově upraven eloxováním, tedy elektrochemickým zhruběním povrchu s následnou oxidací. Hrubý povrch má větší plochu povrchu, což je nutné ke zlepšení adheze ke světlocitlivé vrstvě a zlepšení hydrofilních vlastností. Oxidace hliníku vytváří na jeho povrchu vrstvu oxidu hlinitého, který má hydrofilní vlastnosti. [10] Povrchová energie se pohybuje kolem hodnoty 55 mJ/m^2. [11]

Tisknoucí místa ofsetové formy – fotocitlivá vrstva

Použitá ofsetová forma je založena na principu pozitivně pracující citlivé vrstvy, to znamená, že nerozpustná fotocitlivá vrstva se osvitem UV záření mění na rozpustnou. Fotocitlivou vrstvu tvoří diazo sloučeniny. Povrchová energie se pohybuje kolem hodnoty 48 mJ/m^2. [11]

Při kontaktu s formamidem se fotocitlivá vrstva rozpustila, proto při vyhodnocování volné povrchové energie tohoto povrchu nebyl formamid použit.



Obrázek 1: Schéma ofsetové tiskové formy

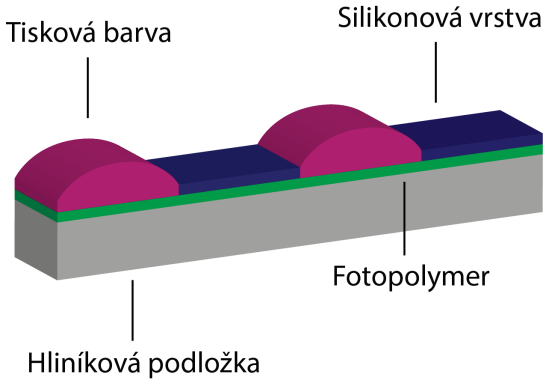
Netisknoucí místa formy pro ofset bez vlhčení

Netisknoucí místa jsou tvořena silikonovou vrstvou, která nepřenáší tiskovou bravu. Tisková barva obsahuje silikonový olej, který při styku se silikonovou vrstvou vytvoří tenkou separační vrstvu. [10] Povrchová energie netisknoucích míst je kolem 20 mJ/m^2. [12]

Tisknoucí místa formy pro ofset bez vlhčení

Tisknoucí místa jsou tvořena vrstvou fotopolymeru, která je nanesena na nosnou hliníkovou podložku. Tisknoucí místa mají povrchovou energii kolem hodnoty 35 mJ/m^2. [12]

Vrstvu fotopolymeru rozpustil formamid, ethylenglykol a dijodmethan, proto tyto kapaliny nebyly použity k vyhodnocování volné povrchové energie tohoto povrchu.



Obrázek 2: Schéma tiskové formy pro ofset bez vlhčení

Ofsetový potah

Ofsetový potah slouží k přenosu tiskové barvy z tiskové formy na potiskovaný materiál. Potah má tloušťku cca 2 mm a je tvořen vrstvami tkanin a gumy. Potah by měl odolávat

tiskovým barvám, čisticím prostředkům a měl by dobře přijímat tiskovou barvu. [10] Hodnota povrchové energie se pohybuje kolem hodnoty 37 mJ/m^2. [11]

Při kontaktu s dijodmethanem došlo k mírnému nabobtnání ofsetového potahu, které zanechalo otisky kapek. Kvůli této reakci nebyl dijodmethan použit pro vyhodnocení volné povrchové energie tohoto povrchu.

Teflon

Teflon neboli polytetrafluorethylen je polymer s výbornými dielektrickými vlastnostmi, nejlepší chemickou odolností ze všech polymerů a vysokým bodem tání při 345 °C. Kvůli těmto vlastnostem se teflon obtížně zpracovává. Různé formy kopolymerů, které mají lepší zpracovatelnost, se používají pro chemické aparatury, k izolaci kabelů, na výrobu střešních folií a v neposlední řadě pro přípravu antiadhezních vrstev kuchyňského nádobí. [13] Hodnota povrchové energie se pohybuje mezi 15,6–18,5 mJ/m^2. [2]

Polypropylen

Polypropylen je polymer, který má při výrobě téměř 100% výtěžnost s obsahem 60–75 % krystalické fáze. Jeho bod tání je 176 °C. Nevýhodou polypropylenu je jeho snadná degradace, proto se stabilizuje absorbéry UV záření, antioxidanty a plní se sazemi. Z polypropylenu se vyrábí trubky, desky, fólie i části automobilů. Polypropylenová vlákna se uplatňují v textilním průmyslu. [13] Hodnota povrchové energie se pohybuje mezi 29–31 mJ/m^2. [14]

3.2 Testovací kapaliny

Voda

Molekuly vody jsou k sobě poutány Keesonovými dipól-dipólovými silami a především vodíkovými můstky. V kapalné vodě se molekuly v průměru vyskytují jako sedmičlenné asociáty s kompaktní oktaedrickou strukturou. Povrchové napětí při pokojové teplotě je 72,8 mJ/m^2. [4]

Ethylenglykol

Ethan-1,2-diol, v praxi nazývaný jako ethylenglykol je kapalina bez zápachu a barvy a používá se nejenom jako nemrznoucí směs, ale i pro výrobu polyesterových vláken, pryskyřic a filmů. [15] Povrchové napětí při pokojové teplotě je 48 mJ/m^2. [2]

Dijodmethan

Dijodmethan je žlutá kapalina s třikrát větší hustotou než voda. Je to silná zásada, je mírně korozivní, toxický a na světle se rozkládá. [16] Díky své struktuře je dijodmethan prakticky nepolární. Povrchové napětí při pokojové teplotě je 50,8 mJ/m^2. [2]

Formamid

Formamid je nažloutlá kapalina se štiplavým zápachem. Je využíván pro výrobu léčiv, pesticidů a fungicidů. Formamid se za vyšších teplot rozkládá na čpavek a oxid uhelnatý, či na kyanovodík a vodu. [17] Povrchové napětí při pokojové teplotě je 58 mJ/m^2. [2]

Zkratky jmen kapalin

V tabulkách vyhodnocení volné povrchové energie programem See Software jsou názvy kapalin značeny jednopísmenovými zkratkami: dijodmethan „D“, ethylenglykol „E“, formamid „F“ a voda „V“.

3.3 Experimentální zařízení

CAM 100

CAM 100 je zařízení pro měření kontaktních úhlů kapalin na površích. Zařízení má zabudovanou kameru, která zaznamenává tvar kapky přisedlé k povrchu. Světelným zdrojem je LED. Kamera je schopna zaznamenávat až 10 snímků za vteřinu.

Celé zařízení je propojeno s počítačem a k samotnému vyhodnocení kontaktních úhlů ze snímků kamery slouží program CAM 100. Vyhodnocení kontaktního úhlu je založeno na kontrastu kapky a pozadí. Na tvar kapky se poté automaticky fituje křivka a kontaktní úhel je právě vypočten mezi průsečíkem této křivky a účařím povrchu. Udávaná přesnost zařízení je ±0,1 °. [18]

See System

See System je jako CAM 100 také zařízení pro měření kontaktních úhlů kapalin na površích. Zařízení také disponuje zabudovanou kamerou, avšak nemá žádné zadní světlo, proto je nutné pracovat v dobře osvětleném prostředí.

Přístroj je propojen s počítačem a programem See Software. V tomto programu jsou vyhodnocovány snímky zachycené kamerou. Operátor musí na obrys kapky umístit tři body, na kraje styku kapky s povrchem a na vrchol kapky, které slouží pro výpočet kruhu, jenž by měl odpovídat tvaru kapky.

Při změření alespoň třech kapalin program umožňuje výpočet volné povrchové energie pomocí těchto metod: van Ossova–Goodova acido-bazická metoda, Li–Neumannova metoda stavové rovnice, Owensova–Wendtova–Rabelova–Kaelbleova (OWRK) metoda, regresní varianta OWRK metody, Wuova metoda stavové rovnice, Wuova metoda teorie harmonického průměru a Zismanova metoda.

Zařízení nebylo použito kvůli technickým problémům. Byl použit pouze See Software s kombinací CAM 100, díky čemuž byl získán kvalitní záznam z kamery CAM 100 a See Software umožnil automatické vyhodnocení volné povrchové energie výše zmíněnými metodami.

Tenziometr K6

Tenziometr K6 je zařízení pro měření povrchového napětí kapalin metodou odtrhového kroužku. Hodnoty povrchového napětí jsou zobrazeny na kruhové stupnici vah. Přesnost zařízení je udávána na 0,5 mN/m.

3.4 Postup měření

3.4.1 Příprava vzorků

Vzorky teflonu a polypropylenu byly ve formě plochých destiček. Pro jejich přípravu bylo nutné je odmastit a odstranit nečistoty. Pro tento účel byly použity bavlněné hadříky a ethanol.

Ofsetový potah byl zbaven tiskové barvy benzínem. Nastříhané vzorky byly následně oboustrannou páskou přilepeny na plochou destičku, aby byl ofsetový potah plochý. Při následných čištěních byl použit ethanol.

Vzorky tisknoucích a netisknoucích míst ofsetové formy byly zbaveny tiskové barvy benzínem. Nastříhané vzorky byly na den umístěny do lisu a následně přilepeny na ploché destičky. Pro další čistění byl použit ethanol.

Vzorky tisknoucích a netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení byly připraveny stejným způsobem jako vzorky formy klasického ofsetu. Kvůli reakci ethanolu s tisknoucími a netisknoucími místy byl pro čištění vzorků použit benzín.

3.4.2 Práce s CAM 100

Měření mělo původně probíhat zařízeními CAM 100 a See System, avšak kvůli technickým problémům se zařízení See System bylo použito pouze zařízení CAM 100.

Zařízení se muselo připojit USB kabelem k počítači, kde vyhodnocení kontaktních úhlů mohlo probíhat v programech CAM 100 a See Software. Jako první se musel nastavit podstavec pro měřené materiály, tak aby byl ve vodorovné poloze. K tomuto účelu byla použita vodováha a dva šrouby na podstavci (1). Pro další úkony bylo nutné zapnout červenou LED spínačem (2). Pro nastavení vertikální polohy podstavce šroubem pod podstavcem (3) byla použita kamera, aby podstavec byl v dolní části snímku.

Do Hamiltonovy mikropipety byla nabrána měřená kapalina, poté mikropipeta byla umístěna do držáku a šroubem (4) upevněna. Následně byl měřený vzorek materiálu umístěn na podstavec a kamerou byla zkontrolovaná pozice jehly a vzorku. Pro centrování jehly na snímku byl použit centrovací šroub (5).

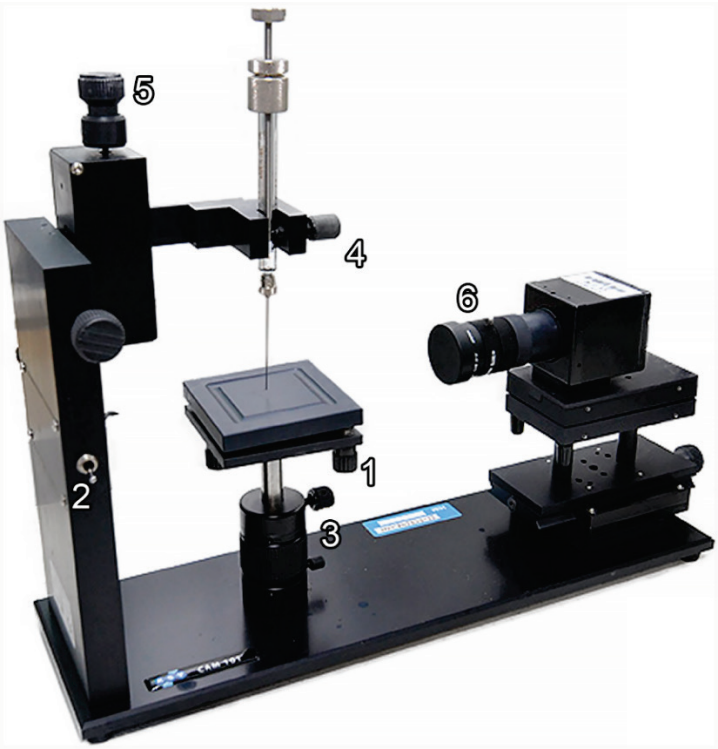
Kapaliny byly nanášeny dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo vytvoření kapky o velikosti, jež byla gravitací oddělena od jehly a samovolně spadla na měřený povrch. Výška letu byla vždy co možno nejmenší, aby kapka nebyla deformována dopadem.

Druhým způsobem nanášení kapky bylo opatrné nanesení kapky na měřený povrch díky opatrnému zdvižení podstavce se vzorkem ke kapce. Kapky kapalin měly stejný objem definovaný čtvrtinou otočky šroubu na Hamiltonově mikropipetě, kromě kapek kapaliny dijodmethanu, které měly objem definovaný osminou otočky šroubu.

Po nanesení kapky na měřený povrch bylo nutné nastavit kameru, aby snímek kapky byl co nejostřejší. K tomuto účelu sloužilo nastavení zaostření přímo na kameře (6). Kontrast snímku byl zajištěn slabým okolním osvětlením, tudíž LED byla primárním osvětlením kapky.

Kapka se snímala do několika sekund po spadnutí či nanesení na měřený povrch. Každý povrch byl změřen pětkrát po dobu 20 vteřin pro vyhodnocení v programu CAM 100 (v případě tisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení pouze jednou pro kapaliny formamidu, ethylenglykolu a dijodmethanu, kvůli reakci s povrchem) a třikrát po dobu 3 vteřin pro vyhodnocení v programu See Software. V obou programech byl každou vteřinu snímán tvar kapky.

Kontaktní úhly kapalin, které reagovaly s měřeným povrchem, nebyly použity pro vyhodnocování volné povrchové energie, protože během reakce se mění chemické složení kapaliny a povrchu.



Obrázek 3: CAM 101 (od CAM 100 se liší odlišným provedením centrovacího šroubu (5))

3.4.3 Práce s Tenziometrem K6

Přístroj se pomocí šroubů (1) nastavil do vodorovné polohy. Odtrhový kroužek se ožehnutím plamenem zbavil veškerých nečistot a poté byl umístěn na ramínko (2), které bylo nastaveno na střed značky (3) pomocí šroubu (4). Kruhová stupnice vah se vynulovala šroubem (5).

Na nosnou desku se postavila nádobka s měřenou kapalinou, která se pomocí šroubu (6) nastavila do takové výšky, aby odtrhový kroužek byl ponořen do hloubky cca 5 mm. Otáčením šroubu (6) se nosná deska pomalu posouvala dolů, dokud se ramínko se zavěšeným odtrhovým kroužkem neodchýlilo ze středu značky (3). Posléze se šroubem (5) otáčelo po směru hodinových ručiček a zároveň se šroubem (6) udržuje ramínko ve středu značky (3) do doby, než se odtrhový kroužek odtrhnul od kapaliny. Z kruhové stupnice se odečetlo povrchové napětí v momentu odtržení odtrhového kroužku od kapaliny.

Pro každou kapalinu bylo provedeno pět měření.

Obrázek 4: Tenziometr K6

3.4.4 Práce s programem CAM 100 a See Software

CAM 100

V první řadě bylo třeba nastavit počet snímků (Number of frames) a snímkovou frekvenci (Frame interval). Pro toto měření to bylo 20 snímků při frekvenci 1 snímek/s. Tlačítkem „Rec“ bylo spuštěno samotné snímání spadlé či nanesené kapky.

V dalším okně byla v nabídce „Fit“ vybrána možnost „All“, tímto byly vyhodnocovány všechny snímky kapky. Posuvníkem „Treshold“ byl nastaven co největší kontrast mezi

kapkou a pozadím, toto nastavení se projevilo po zmáčknutí tlačítka „Set“. Červená přímka ve snímku kapky reprezentuje úča kapky, tedy místo styku kapky s povrchem. Pro nakloněné úča byla použita funkce „Tilt“ (musí být zatrženo „Allowed“). Posledním úkonem před samotným vyhodnocením bylo nastavení vyhodnocované oblasti znázorněné árkovaným obdélníkem. Po vyhodnocení všech snímků byly v novém okně zkopírovány všechny hodnoty do schránky (Copy to clipboard) a vloženy do Excelu.

See Software

V prvním okně „Camera“ se pro každé měření nastavil název snímků (Picture name) a při zaškrtnutí možnosti „Multiple“ perioda snímků, která pro toto měření byla 1 s. Tlačítkem „Capture“ bylo zahájeno snímání kapky. Pro toto měření byly vytvořeny 3 snímky pouze spadlých kapek kapalin na určitém povrchu.

V okně „Analysis“ se tlačítkem „New liquid“ přidala nová sada pro měřenou kapalinu. V okně se snímkem kapky byly následně určeny 3 body na siluetě kapky. Dva body ve styku kapky s povrchem a bod na vrcholu kapky. Následně vznikl kruh, který protínal právě tyto 3 body, a který kopíroval siluetu kapky. Tlačítkem „Add“ se vyhodnocený kontaktní úhel přidal do sady měřené kapaliny.

V okně „Calculation“ je nutné pro každou sadu měřené kapaliny nastavit kliknutím na řádek „unknown“ správnou kapalinu. V tomto měření byly v každé sadě tři snímky pro tři kapky. Těchto devět hodnot bylo programem zprůměrováno pro další výpočty.

Po zhotovení tohoto procesu pro všechny kapaliny pro určitý povrch se výsledky volné povrchové energie různými metodami získaly kliknutím na „Models“ v menu. Výpisy výsledků se pak zobrazily v okně „Reports“.

Vyhodnocení volné povrchové energie podle Wuovi teorie pro některé dvojice kapalin neposkytlo žádné výsledky, dokonce i při odlišném vyhodnocení kontaktních úhlů kapek. Tuto chybu lze pozorovat v tabulkách 6, 13, 20, 27 a 42. Především však v tabulce 20 pro tisknoucí místa ofsetové formy, kde See Software neposkytnul žádné výsledky touto metodou.

4 Výsledky měření

CAM 100

Programem CAM 100 byly porovnávány nanesené a spadlé kapky na měřený povrch. Nanesené kapky byly menší než spadlé kapky. Objem nanesených kapek byl definován čtvrtinou otočky šroubu Hamiltonovy mikropipety pro všechny kapky kapalin kromě dijodmethanu, které měly objem definovaný osminou otočky.

Pro každou kapalinu a způsob nanesení kapky se provedlo měření pěti kapek po 20 vteřinách, jejichž hodnoty se pro každou vteřinu zprůměrovaly. Pro povrch tisknoucí vrstvy formy pro ofset bez vlhčení mohla být změřena pouze jedna kapka pro kapaliny reagující s tímto povrchem (formamid, ethylenglykol a dijodmethan) pro obě metody nanášení kapky na povrch, kvůli malému povrchu tisknoucí vrstvy. Výsledné průměry z 20 vteřin měření kapek obsahují směrodatnou odchylku měření.

Vyhodnocení volné povrchové energie z měření v programu CAM 100 bylo provedeno pomocí regresní OWRK metody. Toto vyhodnocení bylo provedeno pro porovnání metod nanášení kapek na povrch, tj nanášení kapky a spadnutí kapky.

See Software

Programem See Software byly vyhodnocovány pouze spadlé kapky na měřený povrch. Pro každou kapalinu byly změřeny tři kapky po třech vteřinách.

Vyhodnocení volné povrchové energie z měření v programu See Software bylo provedeno pomocí van Ossovy–Goodovy acido-bazické metody, OWRK metody, regresní OWRK metody, Wuovy metody a Zismanovy metody.

Všechny výsledky volných povrchových energií σ_s obsahují kladnou odchylku σ_s+ a zápornou odchylku σ_s-. Matematickou podstatu těchto odchylek se nepodařilo zjistit.

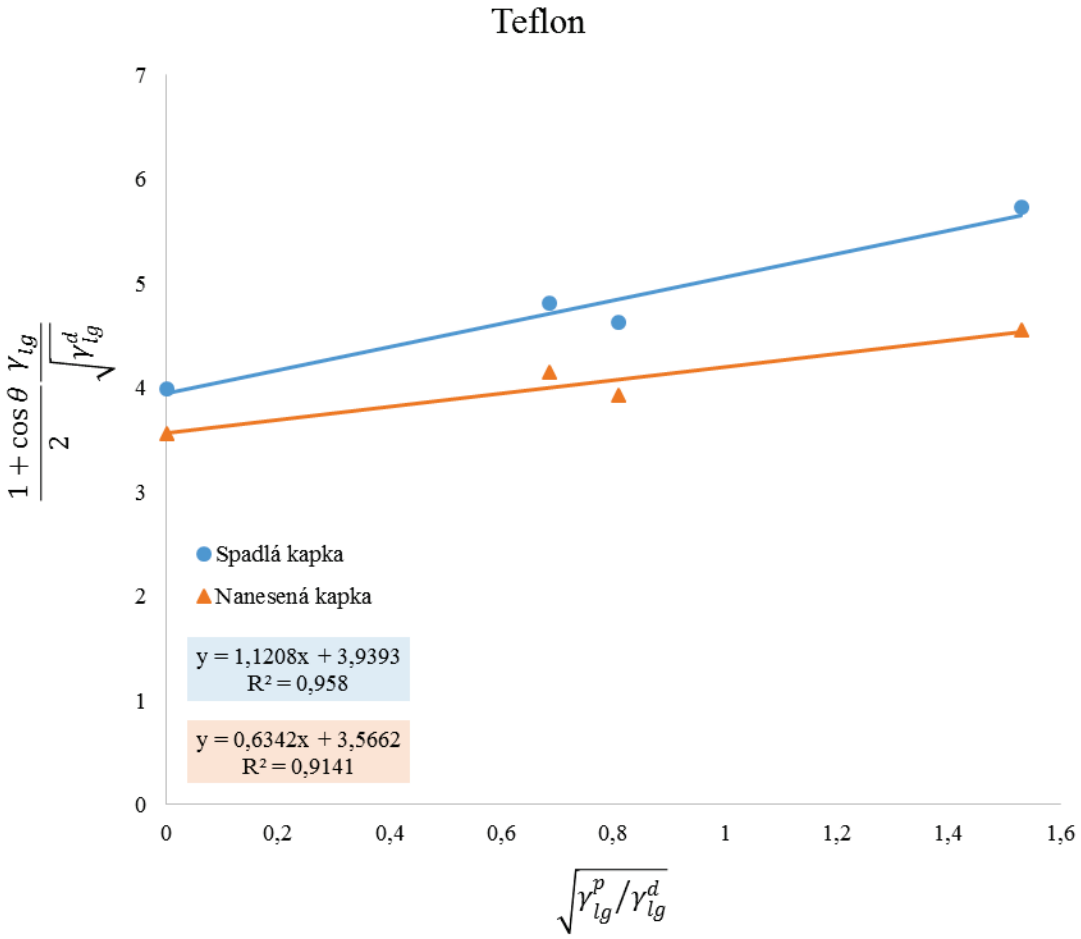
Vyhodnocení volné povrchové energie Wuovou metodou neposkytlo pro některé dvojice kapalin žádné výsledky. Toto lze pozorovat v tabulkách 6, 13, 20, 27 a 42, kde některé dvojice kapalin nemají uvedené žádné hodnoty. Nepodařilo se zjistit co je důvodem těchto chyb.

4.1 Teflon

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 1: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na teflonu programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	114,9	95,7	97,1	90,2	105,6	87,5	87,7	83,4
2	114,5	95,7	97,2	90,2	105,6	87,6	87,8	83,3
3	114,8	95,7	97,1	90,3	105,5	87,6	87,8	83,3
4	114,8	95,7	97,2	90,2	105,5	87,6	87,7	83,3
5	114,7	95,7	96,9	90,2	105,4	87,6	87,8	83,2
6	114,6	95,8	96,8	90,2	105,5	87,6	87,8	83,2
7	114,7	95,7	96,8	90,1	105,5	87,6	87,7	83,2
8	114,6	95,7	96,7	90,1	105,4	87,6	87,8	83,3
9	114,6	95,8	96,8	90,1	105,4	87,6	87,8	83,1
10	114,5	95,8	96,7	90,1	105,4	87,6	87,8	83,1
11	114,6	95,9	96,3	90,0	105,4	87,7	87,7	83,2
12	114,6	95,9	96,9	90,2	105,4	87,6	87,8	83,1
13	114,5	95,9	96,8	90,1	105,4	87,6	87,8	83,1
14	114,6	95,9	96,7	90,0	105,3	87,6	87,9	83,2
15	114,5	95,9	96,8	90,1	105,3	87,7	87,9	83,1
16	114,5	95,9	96,8	90,1	105,3	87,7	87,8	83,1
17	114,5	95,9	96,8	89,9	105,3	87,8	87,8	83,0
18	114,5	96,0	96,7	90,0	105,3	87,7	87,8	83,0
19	114,4	95,9	96,7	90,0	105,3	87,7	87,9	83,0
20	114,4	96,0	96,7	89,9	105,2	87,8	87,9	83,1
průměr	114,6 ± 1,6	95,8 ± 0,9	96,8 ± 0,8	90,1 ± 3,7	105,4 ± 1,7	87,6 ± 1,8	87,7 ± 0,8	83,2 ± 2,3



Graf 1: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na teflonu pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 2: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie teflonu pomocí rovnice regrese Grafu 1

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	13,1
Spadlá kapka	16,7
tab. hodnota	15,6–18,5

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 3: Hodnoty volné povrchové energie teflonu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F	27,4	8,9	23,5
D-E-V	18,9	0,5	2,9
D-F-V	20,9	0,9	0,7
E-F-V	1 980	1 970	3 530
tab. hodnota	15,6–18,5		

Tabulka 4: Hodnoty volné povrchové energie teflonu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	19,9	0,9	1,3
D-F	21,0	0,9	0,7
D-V	22,0	0,7	0,7
E-F	42,5	23,4	33,7
E-V	16,0	0,9	2,3
F-V	19,7	1,1	1,0
tab. hodnota	15,6–18,5		

Tabulka 5: Hodnoty volné povrchové energie teflonu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F-V	20,2	3,7	3,7
tab. hodnota	15,6–18,5		

Tabulka 6: Hodnoty volné povrchové energie teflonu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	13,9	1,0	1,8
D-F			
D-V	28,9	0,8	0,9
E-F	99,3	2,3	3,2
E-V	9,8	0,1	0,1
F-V			
tab. hodnota	15,6–18,5		

Tabulka 7: Hodnoty kritické volné povrchové energie teflonu σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

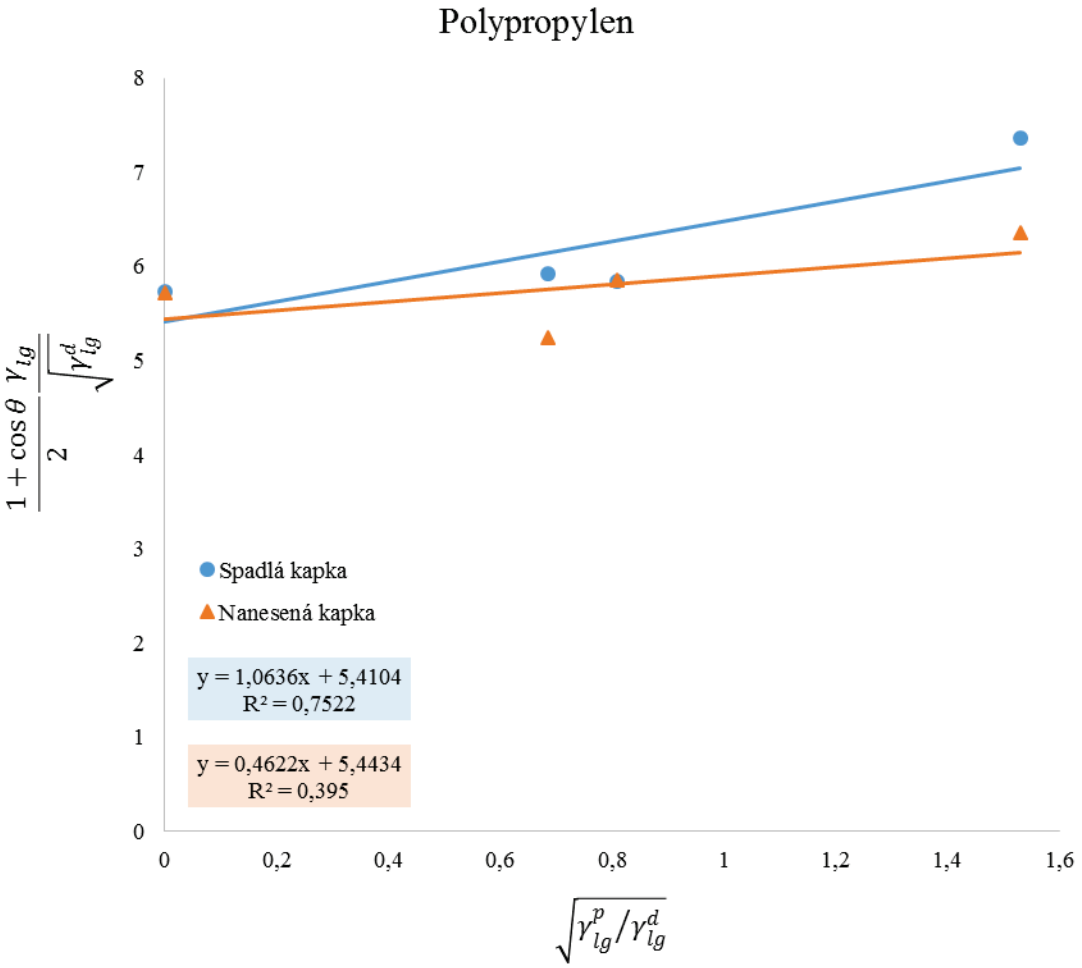
kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
D-E-F-V	18,4	10,2	10,2
tab. hodnota	15,6–18,5		

4.2 Polypropylen

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 8: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na polypropylenu programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	100,8	82,1	71,5	53,1	93,5	73,2	71,8	52,8
2	100,7	82,0	71,6	53,1	93,4	73,2	71,8	52,6
3	100,6	82,1	71,6	53,1	93,3	73,3	71,8	52,6
4	100,8	82,1	71,5	53,0	93,4	73,3	71,9	52,7
5	100,8	82,0	71,6	52,9	93,3	73,4	71,8	52,7
6	100,8	82,1	71,7	53,1	93,2	73,4	71,8	52,4
7	100,8	82,1	71,7	52,9	93,3	73,4	71,8	52,5
8	100,6	82,1	71,6	52,9	93,2	73,4	71,8	52,7
9	100,7	82,2	71,6	52,9	93,3	73,4	71,9	52,6
10	100,8	82,1	71,8	53,0	93,2	73,6	72,0	52,6
11	100,7	82,1	71,8	53,1	93,2	73,6	71,9	52,4
12	100,7	82,2	71,8	52,9	93,2	73,6	71,9	52,5
13	100,7	82,2	71,7	52,9	93,1	73,6	71,8	52,4
14	100,6	82,3	71,7	53,0	93,1	73,6	72,0	52,5
15	100,6	82,2	71,8	52,9	93,1	73,6	72,0	52,5
16	100,6	82,3	71,8	52,9	93,1	73,7	72,0	52,5
17	100,6	82,4	71,8	52,7	93,1	73,7	71,9	52,5
18	100,6	82,3	71,9	52,8	93,0	73,7	72,0	52,4
19	100,5	82,4	71,9	52,8	93,1	73,7	72,0	52,4
20	100,5	82,4	71,9	52,7	93,0	73,7	72,0	52,3
průměr	100,6 ± 0,5	82,2 ± 1,2	71,7 ± 0,4	52,9 ± 0,2	93,2 ± 0,4	73,5 ± 1,0	71,9 ± 0,2	52,5 ± 0,6



Graf 2: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na polypropylenu pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 9: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie polypropylenu pomocí rovnice regrese Grafu 2

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	29,8
Spadlá kapka	30,4
tab. hodnota	29–31

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 10: Hodnoty volné povrchové energie polypropylenu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F	35,3	1,48	3,7
D-E-V	39,8	2,6	2,9
D-F-V	36,2	1,3	1,7
E-F-V	1 830	1 050	3 290
tab. hodnota	29–31		

Tabulka 11: Hodnoty volné povrchové energie polypropylenu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	34,2	0,3	0,6
D-F	34,4	0,2	0,5
D-V	37,9	0,9	0,9
E-F	44,0	7,9	9,8
E-V	23,8	1,0	0,8
F-V	26,5	0,3	0,3
tab. hodnota	29–31		

Tabulka 12: Hodnoty volné povrchové energie polypropylenu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F-V	31,8	10,3	10,3
tab. hodnota	29–31		

Tabulka 13: Hodnoty volné povrchové energie polypropylenu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	21,6	1,0	1,2
D-F			
D-V	8,6	0	0
E-F	77,7	0,6	159,9
E-V	11,0	0,4	4,1
F-V	19,2	8,9	0
tab. hodnota	29–31		

Tabulka 14: Hodnoty kritické volné povrchové energie polypropylenu σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
D-E-F-V	−15,6	15,1	15,1
tab. hodnota	29–31		

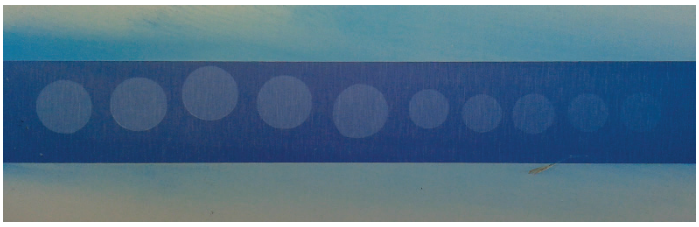
4.3 Ofsetová forma – tisknoucí místa

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

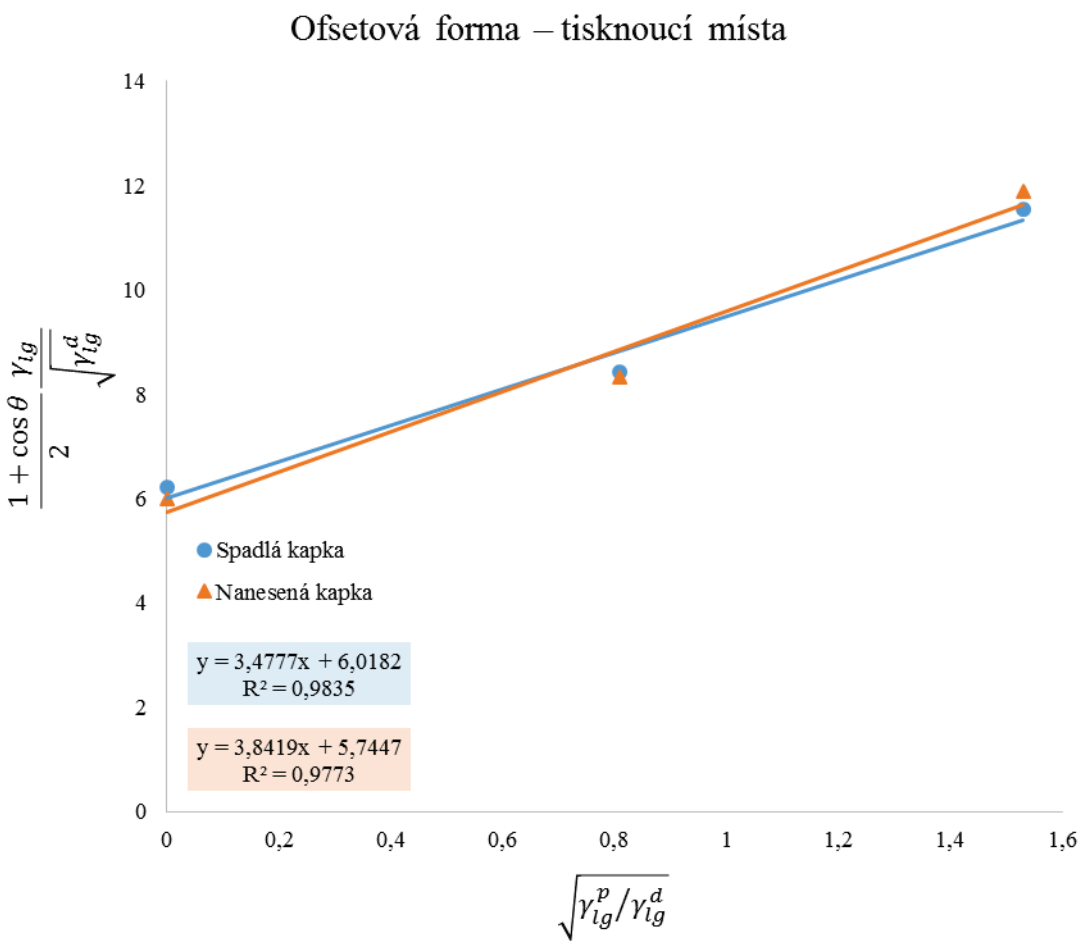
Tabulka 15: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na tisknoucích místech ofsetové formy programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	59,4	50,3	30,1	47,5	62,2	48,8	27,1	42,2
2	59,0	47,4	30,0	47,3	61,9	47,2	26,8	42,3
3	58,8	46,3	29,6	47,3	61,7	46,0	26,8	42,2
4	58,7	45,7	29,5	47,3	61,5	45,1	26,8	42,2
5	58,5	45,8	29,6	47,1	61,5	44,6	26,7	42,2
6	58,3	45,3	29,4	47,2	61,3	44,0	26,7	42,3
7	58,3	44,9	29,4	47,2	61,3	43,8	26,7	42,2
8	58,3	44,6	29,3	47,1	61,2	43,5	26,8	42,3
9	58,2	44,4	29,2	47,1	61,2	43,1	26,7	42,2
10	58,3	44,3	29,3	47,1	61,2	42,9	26,8	42,3
11	58,1	44,1	29,3	47,1	61,1	42,8	26,8	41,6
12	58,2	43,9	29,2	47,1	61,1	42,8	26,8	42,2
13	58,1	43,8	29,3	47,0	61,0	42,7	26,8	42,1
14	58,1	43,7	29,3	47,2	61,0	42,6	26,8	42,2
15	58,0	43,7	29,4	47,1	61,0	42,5	26,8	42,1
16	57,9	43,7	29,4	47,1	60,9	42,5	26,7	42,1
17	57,9	43,7	29,4	47,0	60,9	42,4	26,8	42,1
18	57,9	43,6	29,4	47,0	60,9	42,4	26,8	42,1
19	57,9	43,6	29,4	47,0	60,9	42,4	26,8	42,0
20	57,8	43,6	29,5	46,9	60,8	42,4	26,8	42,0
průměr	58,3 ± 1,0	44,8 ± 2,7	29,5 ± 2,1	47,1 ± 0,9	61,2 ± 0,7	43,7 ± 1,9	26,8 ± 0,3	42,2 ± 1,1

Formamid rozpouštěl tento materiál, a proto tato kapalina nebyla použita k vyhodnocování volné povrchové energie tisknoucích místech ofsetové formy.



Obrázek 5: Vzorek tisknoucích míst ofsetové formy po měření kontaktních úhlů kapek formamidu (prvních pět otisků kapek zleva je způsobeno spadlými kapkami na povrch, další otisky kapek jsou způsobeny nanesenými kapkami na povrch); 1,5× zvětšení



Graf 3: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na tisknoucích místech ofsetové formy pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 16: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy pomocí rovnice regrese Grafu 3

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	47,7
Spadlá kapka	48,3
tab. hodnota	~48

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 17: Hodnoty volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-V	42,7	1,7	2,0
tab. hodnota	~48		

Tabulka 18: Hodnoty volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	46,2	0,8	0,9
D-V	55,5	2,0	1,7
E-V	44,7	1,8	1,6
tab. hodnota	~48		

Tabulka 19: Hodnoty volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-V	50,4	24,3	24,3
tab. hodnota	~48		

Tabulka 20: Hodnoty volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E			
D-V			
E-V			
tab. hodnota	~48		

Tabulka 21: Hodnoty kritické volné povrchové energie tisknoucích míst ofsetové formy σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

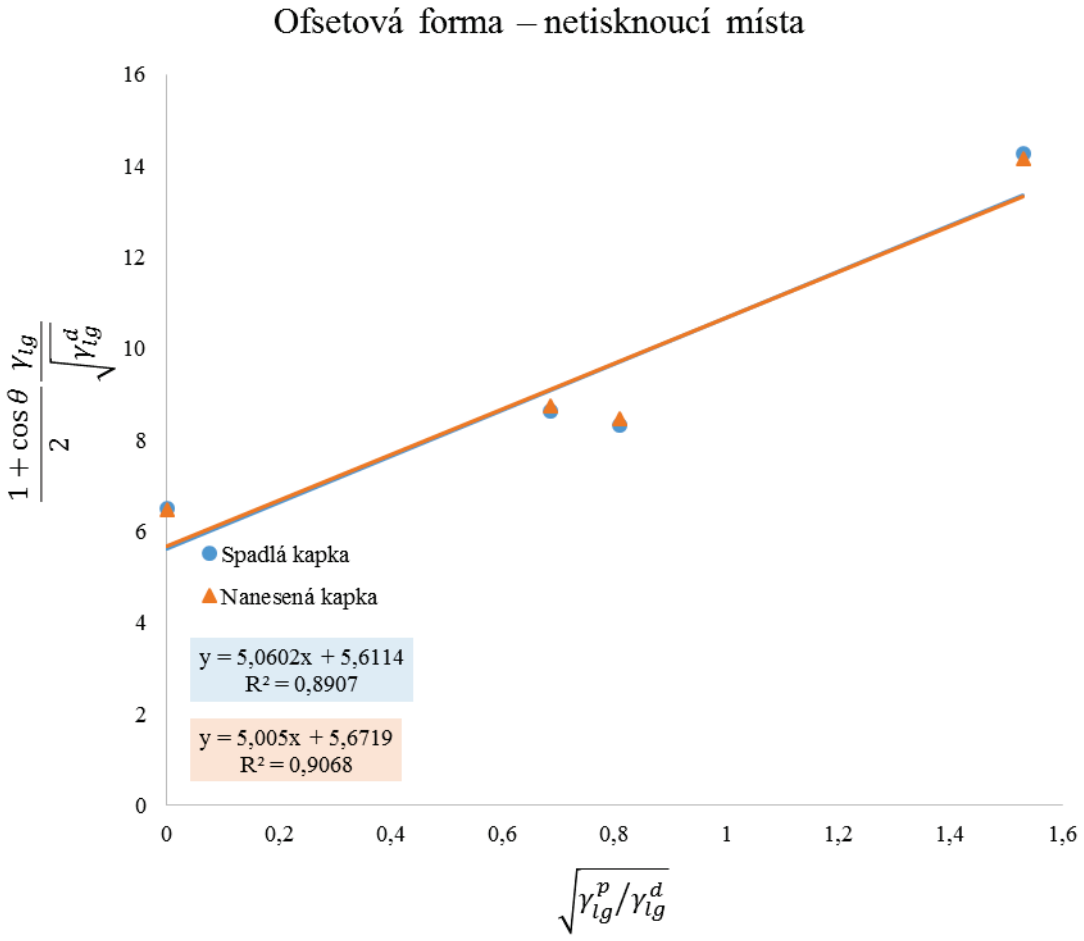
kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
D-E-V	−33,7	5,6	5,6
tab. hodnota	~48		

4.4 Ofsetová forma – netisknoucí místa

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 22: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na netisknoucích místech ofsetové formy programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	36,0	27,2	27,2	36,3	34,4	31,3	30,5	34,8
2	35,7	26,9	26,6	36,0	34,3	30,8	30,2	34,7
3	35,8	26,7	26,3	36,0	34,2	30,5	29,9	34,8
4	35,7	26,6	26,2	35,9	34,2	30,2	29,8	34,8
5	35,6	26,6	26,1	36,1	34,1	29,9	29,7	34,7
6	35,6	26,5	26,1	35,8	34,0	29,7	29,6	34,7
7	35,6	26,5	26,1	35,8	33,9	29,5	29,6	34,8
8	35,4	26,4	26,0	35,6	33,9	29,4	29,6	34,7
9	35,4	26,5	26,1	35,5	33,8	29,2	29,5	34,5
10	35,3	26,4	26,0	35,7	33,8	29,1	29,4	34,5
11	35,3	26,3	26,1	35,5	33,8	28,9	29,4	34,6
12	35,3	26,3	26,0	35,6	33,8	28,8	29,4	34,5
13	35,3	26,2	25,9	35,4	33,7	28,7	29,3	34,6
14	35,2	26,3	26,0	35,2	33,7	28,6	29,3	34,6
15	35,2	26,2	25,9	35,2	33,7	28,5	29,2	34,5
16	35,1	26,1	26,0	35,4	33,6	28,5	29,2	34,4
17	35,1	26,3	25,9	35,3	33,7	28,4	29,1	34,4
18	35,0	26,2	26,0	35,2	33,3	28,3	29,1	34,5
19	34,8	26,2	26,0	35,3	33,5	28,3	29,2	34,5
20	34,9	26,1	26,1	35,2	33,5	28,3	29,1	34,4
průměr	35,4 ± 1,9	26,4 ± 2,8	26,1 ± 2,0	35,6 ± 0,9	33,8 ± 1,3	29,2 ± 1,3	29,5 ± 1,8	34,6 ± 1,1



Graf 4: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na netisknoucích místech ofsetové formy pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 23: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy pomocí rovnice regrese Grafu 4

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	57,2
Spadlá kapka	57,0
tab. hodnota	~55

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 24: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F	80,4	8,7	8,7
D-E-V	52,3	2,0	1,4
D-F-V	53,7	0,7	0,8
E-F-V	11 700	1 660	1 590
tab. hodnota	~55		

Tabulka 25: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	49,8	0,3	0,3
D-F	55,2	0,5	0,5
D-V	69,0	0,6	0,5
E-F	126	12,0	11,7
E-V	67,3	1,3	1,3
F-V	61,0	0,5	0,5
tab. hodnota	~55		

Tabulka 26: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F-V	58,8	22,5	22,5
tab. hodnota	~55		

Tabulka 27: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E			
D-F	12,0	0	0
D-V	9,0	0	0
E-F	16,6	0,1	0,1
E-V	19,1	0	0,1
F-V	10,3	0	8,9
tab. hodnota	~55		

Tabulka 28: Hodnoty kritické volné povrchové energie netisknoucích míst ofsetové formy σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
D-E-F-V	−18,5	27,0	27,0
tab. hodnota	~55		

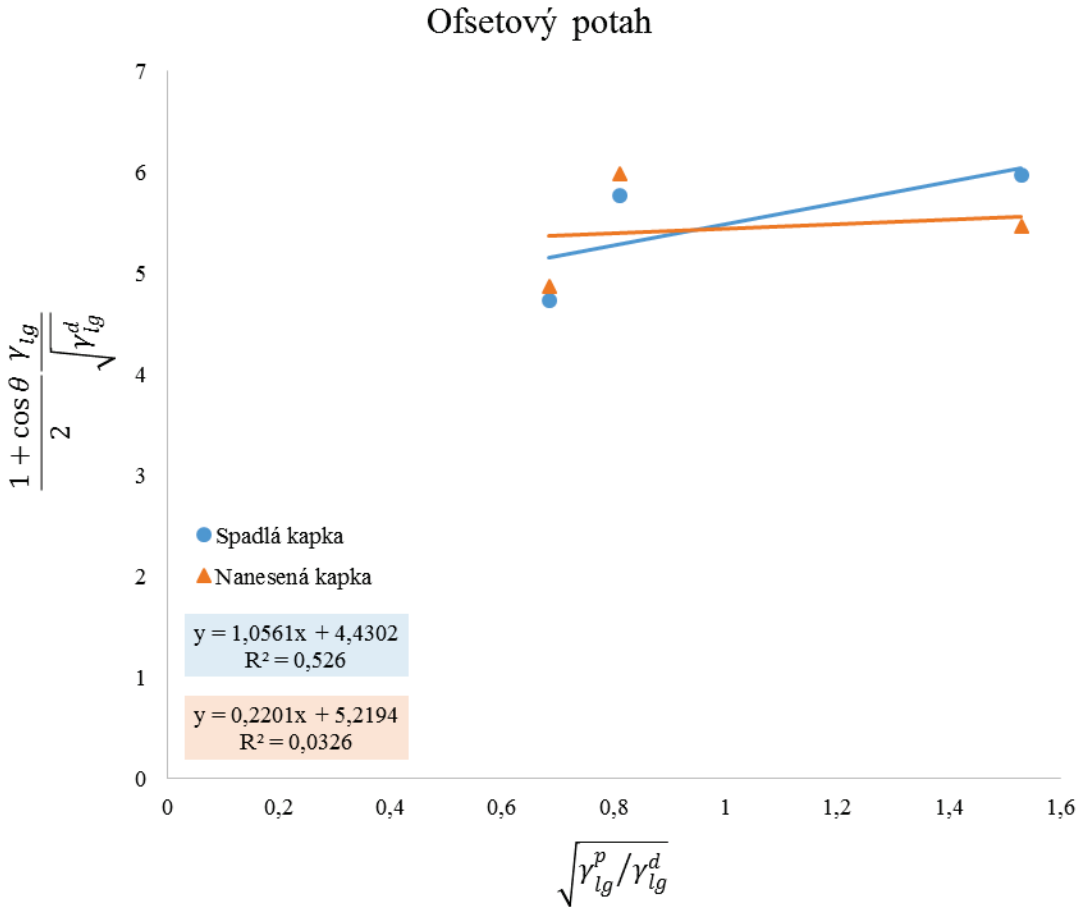
4.5 Ofsetový potah

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 29: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na ofsetovém potahu programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	112,1	90,3	73,0	78,2	105,3	90,9	74,9	63,2
2	110,5	89,7	72,5	77,7	105,1	90,7	74,5	63,1
3	109,8	89,2	71,7	77,5	104,8	90,3	74,1	63,0
4	109,7	88,6	71,6	77,6	104,7	89,8	73,9	62,9
5	109,2	88,2	71,3	77,6	104,5	89,6	73,6	62,9
6	108,2	87,9	71,0	77,4	104,1	89,3	73,5	62,7
7	107,1	87,7	70,6	77,2	103,8	89,0	73,2	62,6
8	107,2	87,5	70,1	77,0	103,7	88,8	73,1	62,6
9	107,5	87,3	69,9	77,2	103,6	88,7	72,9	62,5
10	108,5	86,9	69,8	77,1	103,4	88,6	72,9	62,5
11	106,5	86,4	69,6	77,2	103,4	88,2	72,7	62,6
12	106,5	86,0	69,4	76,9	103,2	87,9	72,6	62,4
13	106,2	85,8	69,0	76,7	103,0	87,7	72,3	62,4
14	106,1	85,6	68,9	76,8	102,9	87,7	72,1	62,2
15	105,7	85,4	68,8	76,8	102,6	87,5	71,9	62,4
16	105,5	85,1	68,5	76,5	102,6	87,3	71,8	62,2
17	105,5	84,9	68,4	76,7	102,5	87,2	71,6	62,2
18	105,3	84,6	68,5	76,6	102,4	87,0	71,5	62,1
19	105,2	84,5	68,4	76,5	102,4	86,8	71,5	62,1
20	105,0	84,3	68,3	76,4	102,4	86,7	71,4	62,1
průměr	107,4 ± 2,9	86,8 ± 4,3	70,0 ± 3,2	77,0 ± 3,5	103,5 ± 1,7	88,5 ± 3,6	72,8 ± 3,3	62,5 ± 3,4

Ofsetový potah po reakci s dijodmethanem nabobtnal. Nabobtnání ofsetového potahu po několika hodinách zmizelo. Kvůli této reakci nebyl dijodmethan použit pro stanovení volné povrchové energie ofsetového potahu.



Graf 5: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na ofsetovém potahu pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 30: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie ofsetového potahu pomocí rovnice regrese Grafu 5

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	27,2
Spadlá kapka	20,7
tab. hodnota	~37

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 31: Hodnoty volné povrchové energie ofsetového potahu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
E-F-V	9 200	7 240	12 900
tab. hodnota	~37		

Tabulka 32: Hodnoty volné povrchové energie ofsetového potahu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
E-F	78,9	47,6	87,6
E-V	26,8	7,2	12,6
F-V	15,4	0,9	2,6
tab. hodnota	~37		

Tabulka 33: Hodnoty volné povrchové energie ofsetového potahu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
E-F-V	18,8	16,6	16,6
tab. hodnota	~37		

Tabulka 34: Hodnoty volné povrchové energie ofsetového potahu σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
E-F	107	38,2	243
E-V	12,9	0,6	10,8
F-V	9,0	0,5	7,1
tab. hodnota	~37		

Tabulka 35: Hodnoty kritické volné povrchové energie ofsetového potahu σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
E-F-V	−9,3	5,4	5,4
tab. hodnota	~37		

4.6 Forma pro ofset bez vlhčení – tisknoucí místa

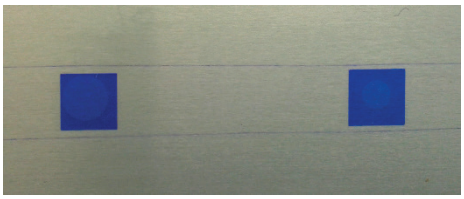
Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 36: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na tisknoucích místech formy pro ofset bez vlhčení programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	101,2	94,8	97,1	40,5	90,6	84,9	107,9	36,9
2	100,9	94,0	96,4	40,1	90,4	83,6	107,9	35,9
3	100,8	93,7	96,1	39,9	90,3	83,0	108,1	35,5
4	100,6	93,1	95,6	39,7	90,3	82,3	108,2	34,8
5	100,5	92,8	95,1	39,6	90,2	81,7	108,3	34,8
6	100,3	92,7	94,8	39,6	90,1	81,2	108,4	34,5
7	100,1	92,7	94,8	39,7	90,0	80,9	108,5	34,3
8	99,9	92,7	94,6	39,6	89,9	80,4	108,5	34,2
9	99,6	92,6	94,6	39,7	89,7	80,0	108,3	34,1
10	99,4	92,5	94,6	39,6	89,5	79,7	108,4	34,1
11	99,2	92,4	94,5	39,6	89,4	79,5	108,4	34,1
12	99,1	92,4	94,4	39,6	89,3	79,4	108,4	34,1
13	98,9	92,3	94,3	39,6	89,2	78,9	108,4	34,2
14	98,8	92,0	94,2	39,6	89,1	78,7	108,4	34,6
15	98,6	91,7	94,2	39,6	89,0	78,3	108,6	34,6
16	98,5	91,5	94,0	39,6	88,8	78,2	108,6	34,8
17	98,4	91,3	93,9	39,6	88,8	78,0	108,6	34,5
18	98,3	91,2	93,7	39,5	88,7	77,9	108,8	34,5
19	98,2	91,2	93,6	39,6	88,6	77,8	108,8	34,3
20	98,1	91,1	93,5	39,6	88,6	77,6	108,8	34,2
průměr	99,5 ± 3,7	92,4 ± 0,9	94,7 ± 0,9	39,6 ± 0,2	89,5 ± 3,9	80,1 ± 2,1	108,4 ± 0,2	34,6 ± 0,7

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Všechny kapaliny kromě vody rozpouštěly povrch tisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení, proto nemohlo proběhnout vyhodnocení volné povrchové energie v programu See Software.



Obrázek 6: Vzorek tisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení po měření kontaktních úhlů kapek formamidu (otisk kapky vlevo je způsoben spadlou kapkou na povrch, otisk kapky vpravo je způsoben nanesenou kapkou na povrch); 1,5× zvětšení

Obrázek 7: Vzorek tisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení po měření kontaktních úhlů kapek ethylenglykolu (otisky kapek jsou téměř neviditelné, avšak během čisticí procedury ulpěla částečně rozpuštěná tisknoucí místa na povrchu bavlněného hadříku); 1,5× zvětšení

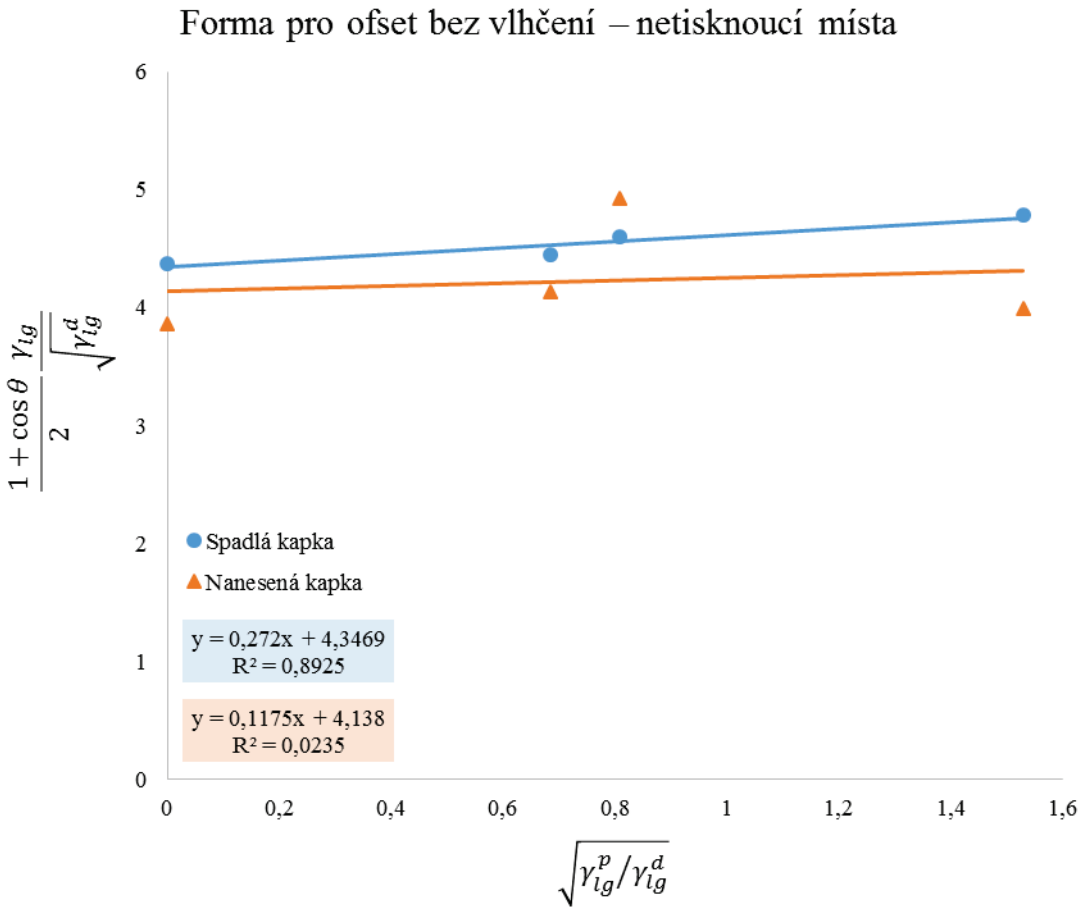
Obrázek 8: Vzorek tisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení po měření kontaktních úhlů kapek dijodmethanu (otisk kapky vlevo je způsoben spadlou kapkou na povrch, otisk kapky vpravo je způsoben nanesenou kapkou na povrch); 1,5× zvětšení

4.7 Forma pro ofset bez vlhčení – netisknoucí místa

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů programem CAM 100

Tabulka 37: Naměřené hodnoty kontaktních úhlů kapalin na netisknoucích místech formy pro ofset bez vlhčení programem CAM 100

	Nanesená kapka				Spadlá kapka			
čas [s]	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.	Voda	Formamid	Ethylen.	Dijod.
1	119,8	97,4	84,1	85,5	112,9	92,2	88,9	77,1
2	119,7	97,0	84,0	85,4	112,9	92,1	88,7	77,1
3	119,6	96,6	84,0	85,5	112,9	92,1	88,5	77,0
4	119,5	96,4	84,0	85,4	112,9	92,1	88,3	77,0
5	119,5	96,3	83,9	85,3	112,8	92,1	88,2	76,9
6	119,4	96,2	83,9	85,4	112,8	92,1	88,1	76,8
7	119,4	96,2	83,9	85,4	112,8	92,1	88,1	76,9
8	119,3	96,1	83,9	85,3	112,8	92,1	88,1	76,9
9	119,3	96,0	83,9	85,2	112,8	92,1	88,1	76,9
10	119,3	96,0	83,9	85,3	112,7	92,1	88,0	76,8
11	119,2	95,9	83,9	85,3	112,7	92,1	88,0	76,8
12	119,2	95,8	83,9	85,3	112,7	92,1	88,0	76,8
13	119,1	95,8	83,9	85,1	112,7	92,1	88,0	76,8
14	119,1	95,7	83,9	85,2	112,7	92,1	87,9	76,7
15	119,0	95,7	83,9	85,1	112,7	92,1	87,9	76,7
16	119,0	95,7	84,0	85,1	112,7	92,1	87,8	76,6
17	119,0	95,6	84,0	85,0	112,7	92,1	87,8	76,6
18	118,9	95,7	83,9	85,1	112,6	92,1	87,8	76,6
19	118,8	95,5	84,0	85,1	112,6	92,1	87,8	76,6
20	118,8	95,5	84,0	85,0	112,6	92,1	87,8	76,6
průměr	119,2 ± 3,5	96,0 ± 0,9	83,9 ± 1,2	85,2 ± 1,0	112,7 ± 4,7	92,1 ± 0,8	88,1 ± 1,6	76,8 ± 1,2



Graf 6: Vyhodnocení spadlých a nanesených kapek kapalin na netisknoucích místech formy pro ofset bez vlhčení pomocí regresní OWRK metody

Tabulka 38: Vypočtené hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení pomocí rovnice regrese Grafu 6

	σ_s [mJ/m^2]
Nanesená kapka	17,1
Spadlá kapka	18,9
tab. hodnota	~20

Vyhodnocené hodnoty volné povrchové energie programem See Software

Tabulka 39: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané van Ossovou–Goodovou acido-bazickou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F	19,9	2,1	10,6
D-E-V	18,7	0,8	1,6
D-F-V	18,6	0,8	1,1
E-F-V	126	122	1500
tab. hodnota	~20		

Tabulka 40: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E	18,7	0,8	0,5
D-F	18,6	0,8	0,5
D-V	18,6	0,7	0,7
E-F	14,3	1,7	12,2
E-V	21,5	7,3	9,5
F-V	18,9	4,7	6,4
tab. hodnota	~20		

Tabulka 41: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané OWRK regresní metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E-F-V	18,9	0,8	0,8
tab. hodnota	~20		

Tabulka 42: Hodnoty volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení σ_s, záporné a kladné odchylky σ_s- a σ_s+ vypočítané Wuovou metodou

kapaliny	σ_s	σ_s-	σ_s+
D-E			
D-F	16,9	0,7	0,5
D-V	4,5	0,6	0,7
E-F	16,4	1,0	1,0
E-V	201	39,2	46,8
F-V	6,8	0,6	0,7
tab. hodnota	~20		

Tabulka 43: Hodnoty kritické volné povrchové energie netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení σ_c, záporné a kladné odchylky σ_c- a σ_c+ vypočítané Zismanovou metodou

kapaliny	σ_c	σ_c-	σ_c+
D-E-F-V	−9,6	5,4	5,4
tab. hodnota	~20		

4.8 Povrchová napětí testovacích kapalin změřená Tenziometrem K6

Tabulka 44: Hodnoty povrchových napětí testovacích kapalin změřených Tenziometrem K6

měření	Voda	Formamid	Ethylenglykol	Dijodmethan
1	72	59	49	54,5
2	72	59	49	54,5
3	71	59	49	54,5
4	71	59	49	54,0
5	71	59	49	54,5
průměr	71,5	59	49	54,5
tab. hodnota	72,8	58,0	48,0	50,8

Závěr

Mezi nanesenými kapkami a spadlými kapkami kapalin na měřené povrchy byly rozdíly v kontaktních úhlech, avšak výsledné hodnoty volných povrchových energií stanovené regresní OWRK metodou byly srovnatelné, kromě povrchů teflonu a ofsetového potahu, kde byly výraznější rozdíly. Proces nanášení kapky na povrch je více časově náročný, proto je i pro budoucí měření lepší použít metodu spadlé kapky na povrch.

Z vyhodnocení kontaktních úhlů v programu See Software vyplývá, že pro všechny měřené materiály kromě ofsetového potahu jsou nejvhodnějšími metodami pro výpočet volné povrchové energie van Ossova–Goodova acido-bazická metoda a OWRK metoda. OWRK regresní metoda poskytla dobré výsledky u teflonu, netisknoucích míst ofsetové formy a netisknoucích míst formy pro ofset bez vlhčení.

Tisknoucí místa formy pro ofset bez vlhčení reagovaly se všemi kapalinami kromě vody, a proto nemohlo proběhnout stanovení volné povrchové energie tohoto materiálu v programu See Software. Tisknoucí místa ofsetové formy reagovaly s formamidem a ofsetový potah reagoval s dijodmethanem. Nižší počet testovacích kapalin je zejména nevýhodný pro regresní metody stanovení volné povrchové energie (Zismanova metoda, OWRK regresní metoda). Pro měření polygrafických materiálů je lepší mít širší paletu testovacích kapalin.

Měření povrchových napětí kapalin ukázalo, že povrchové napětí dijodmethanu se výrazně liší od tabelované hodnoty, což přidává chybu do měření. Pro budoucí měření je vhodné použít nový vzorek dijodmethanu.

Pro měření kontaktních úhlů kapalin se ukázalo jako vhodné použít kombinaci přístroje CAM 100 a programu See Software, protože program See Software dokáže ze stanovených kontaktních úhlů kapalin vypočítat několika metodami volné povrchové energie, což program CAM 100 neumí.

Citovaná literatura

1. **Novák, Josef a kol.** *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz. 1 vyd.* Praha : VŠCHT Praha, 2008. 978-80-7080-675-3.

2. **Erbil, H. Y.** *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces.* Oxford : Blackwell Publishing, 2006. 1-4051-1968-3.

3. **Mechlová, E.** *Molekulová fyzika 1: Molekulové jevy v kapalinách.* Ostrava : Ostravská univerzita v Ostravě, 2004. 80-7042-989-5.

4. **Klikorka, J., Hájek, B., Votinský, J.** *Obecná a anorganická chemie.* Praha : SNTL, 1989.

5. **M., Jirát, J., Košata, B.** *IUPAC Compendium of Chemical Terminology.* [online] 2012.

6. **Bartovská, L., Šišková, M.** *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav.* Praha : VŠCHT Praha, 2005. 80-7080-579-X.

7. **Adamson, A. W., Gast, A. P.** *Physical chemistry of surfaces.* USA : John Wiley & Sons, Inc., 1997. 0-471-14873-3.

8. **Bartovská, L., Šišková, M.** *Co je co v povrchové a koloidní chemii.* [online] Praha , 2005.

9. **Gajdošíková R., Lapčíková B., Lapčík L.** Surface phenomena and wetting of porous solids. *Physical Chemistry: An Indian Journal.* 3, 2011, 6.

10. **Kipphan, H.** *Handbook of Print Media.* Berlin : Springer, 2001. 978-3-540-29900-4.

11. **Vališ, J.** *Přednášky – Tiskové techniky I.*: Univerzita Pardubice, KPF.

12. **Izdebska, J., Thomas, S.** *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications.* USA : William Andrew, 2015. 978-0-323-37468-2.

13. **Šňupárek, J.** *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2014. 978-80-7395-761-2.

14. **ACCU DYNE TEST™.** *Surface Energy Data for Polypropylene.* [online] Claremont, 2009.

15. **Collaboration, Centre for Industry Education.** *Ethane-1,2-diol (Ethylene glycol).* [online] York, 8. 11. 2016.

16. **Edwards, J. P., Charette, A. B.** Diiodomethane. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.*: John Wiley and Sons, Inc, 2014.

17. **Höhn, A.** Formamide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.*: John Wiley & Sons, Inc, 2014.

18. *CAM 100 Brochure.*

19. **Fowkes, F. M.** Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry.* 12, 1964, 56.

20. **Yuan, Y., Lee, T.R.** *Contact Angle and Wetting Properties.* Berlin : Springer, 2013. 978-3-642-34242-4.

21. **Żenkiewicz, M.** Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* 1. vyd., 2007, 24.

22. **Brinkman, H. J., Kernig, B.** *Aluminium for lithographic applications.* [online] Bonn, 2006.

23. **Johansson, L., Lundin, S.** *Print quality study of a laboratory offset press.* New Zealand : Dalarna University, 2004.

24. **Pallas, N.R., Harrison, Y.** An automated drop shape apparatus and the surface tension of pure water. *Colloids and Surfaces.* 2. vyd., 1990, 43.

25. **Environment Canada, Health Canada.** Priority substances list state of the science report for ethylene glycol. *Canadian Environmental Protection Act.* 2009.

26. **ACCU DYNE TEST™.** *Viscosity, Surface Tension, Specific Density and Molecular Weight of Selected Liquids.* [online] Claremont, 2018.