

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Studium povrchové energie anorganických pigmentů

Vypracoval: Bc. Martin Stavárek

Studijní obor: Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2017

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu katedry Prof. RNDr. Michalu Otyepkovi, Ph.D., za možnost vypracování této diplomové práce na katedře fyzikální chemie. Rovněž bych rád poděkoval panu Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc., za skvělé vedení v průběhu celé této práce. Dále bych rád poděkoval Mgr. Jakubu Vlčkovi za cenné rady v oblasti experimentální části, zejména práce s přístrojem KRÜSS DSA30E, Mgr. Barboře Prudilové za rady a připomínky k vypracování a Ing. Petře Bazgerové z RCPTM za provedení skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Na závěr bych rád poděkoval své rodině, zejména manželce a dceři, které mne celou dobu velmi intenzivně podporovaly.

Já, Bc. Martin Stavárek, čestně prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným dohledem Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a za použití literatury uvedené na konci této diplomové práce.

V Olomouci dne

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení:	Bc. Martin Stavárek
Název práce:	Studium povrchové energie anorganických pigmentů
Typ práce:	Magisterská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2017

Abstrakt:

Cílem práce bylo ověřit použitelnost tabletové metody pro měření celkové povrchové energie práškových anorganických materiálů. Jako modelový práškový vzorek posloužil v této práci modifikovaný anorganický pigment TiO_2 vyrobený ve společnosti Precheza a.s. Vzorky pigmentu byly specificky modifikovány silikonovou emulzí (Pragokor 60 %) do maximální koncentrace 1,5 hm. %. Výchozí práškový materiál byl lisován pod tlakem 35 kN do formy kompaktních tablet s cílem dosažení maximálně homogenního povrchu. Tablety byly zafixovány na skleněné sklíčko a podrobeny měření smáčivosti vybranými standardními kapalinami na přístroji *KRÜSS DSA30E*. Pro měření kontaktních úhlů byla zvolena analýza přisedlé kapky. Vyhodnocení kontaktních úhlů s příslušným výpočtem celkové povrchové energie probíhalo v softwaru DSA4, s využitím výpočetních modelů EoS, OWRK, WU. Pro stanovení povrchové energie byly využity tři různé polární kapaliny (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan).

Bylo zjištěno, že tabletová metoda je technologicky náročná zejména z pohledu získání tablety s vhodnými vlastnostmi po dané měření. Nedokonalost této metodiky nedovolila získat spolehlivé výsledky celkové povrchové energie. Důvodem byla nemožnost získání plně kompaktní, nepórovité struktury vylisované tablety, což znemožňovalo ustanovení rovnovážného kontaktního úhlu a rovněž reprodukovatelnost získaných hodnot byla nízká. Topologie povrchu byla ověřena detailními snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Na základě analýzy výsledků (naměřených kontaktních úhlů) se ukázal ethylenglykol jako nevhodná standardní kapalina, protože výsledky získané z měření s touto kapalinou nekorespondovaly se zbývajícimi dvěma kapalinami.

Na základě získaných výsledků v této práci tak lze konstatovat, že tabletovou metodu nelze jednoznačně doporučit jako vhodnou metodu pro měření povrchové energie anorganických práškových materiálů.

Klíčová slova:	povrchová energie, smáčivost, kontaktní úhel, práškový anorganický pigment
Počet stran:	82
Počet příloh:	0
Jazyk:	český

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and sure name: Bc. Martin Stavárek
Title: Study of surface energy of inorganic pigments
Type of thesis: Master
Department: Physical Chemistry
Supervisor: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
The year of the presentation: 2017

Abstract:

The aim of this thesis was to verify the usability of the tablet method for measuring the total surface energy of powdered inorganic materials. As a model of sample was used a powder modified inorganic TiO₂ pigment produced in Precheza a.s. The samples of pigments were specifically modified with a silicone emulsion (Pragokor 60 %) up to a maximum concentration of 1.5 wt. %. The raw powdered material was compressed under the specific pressure 35 kN into compact tablets with aim to achieve to the maximum of homogeneity of the studied surface. These tablets were fixed and placed on microscope slide and were measured of wettability by using a selected liquids on the equipment KRÜSS DSA30E. For the measurement of the contact angles were utilized the analysis of the sessile drop profile. The subsequent evaluation of contact angles involving measurement of surface energy was utilized to a software DSA4 by using computational models EoS, OWRK and WU. Three different polar liquids (distilled water, ethylene glycol, diiodomethane) were used to determine of the surface energy.

We found out the tablet method is technologically demanding process from the view to achieve stable tablets involving a suitable properties for the measurements. The imperfection of the methodology in the process didn't allow to achieve reliable results of the total surface energy. The reason was the impossibility of obtaining a fully compact, uncomplicated structure of the compressed tablet, making it impossible to establish the equilibrium contact angle, as well as the reproducibility of the obtained values which was low. The topology of the surface was determined by comparing of scans of the scanning electron microscope. Based on the analysis of the results

(measured contact angles), ethylene glycol was found to be an inappropriate standard liquid since the results obtained from measurements with this liquid did not correspond to the remaining two liquids.

Based on the results obtained in this thesis, it can be stated that the tablet method cannot be unambiguously recommended as a suitable method for measuring the surface energy of inorganic powder materials.

Keywords:	surface energy, wettability, contact angle, powdered inorganic pigment
Number of pages:	82
Number of appendices:	0
Language:	Czech

OBSAH

1	ÚVOD	- 1 -
2	TEORETICKÁ ČÁST	- 2 -
2.1	Úvod do heterogenních soustav.....	- 2 -
2.1.1	Fáze a fázové rozhraní.....	- 3 -
2.2	Povrchové napětí	- 3 -
2.2.1	Vzájemné interakce mezi molekulami	- 4 -
2.2.2	Van der Waalsovy síly.....	- 5 -
2.2.3	Energie molekul v objemové fázi a na rovině povrchu.....	- 6 -
2.2.4	Termodynamika na fázovém rozhraní – povrchová energie	- 9 -
2.3	Povrchová energie pevných látek	- 10 -
2.3.1	Definice povrchového napětí.....	- 10 -
2.3.2	Nepřímé metody pro určení povrchové energie pevných látek....	- 11 -
2.4	Rozhraní kondenzovaných fází	- 12 -
2.4.1	Kontaktní úhel (úhel smáčení).....	- 12 -
2.4.2	Youngova rovnice	- 13 -
2.4.3	Základní metody pro vyhodnocení kontaktního úhlu.....	- 14 -
2.4.4	Metody měření kontaktního úhlu	- 15 -
2.4.5	Dynamické metody měření	- 16 -
2.5	Stanovení povrchové energie z měření kontaktního úhlu	- 16 -
2.5.1	Zismanova teorie	- 16 -
2.5.2	Fowkesova metoda	- 17 -
2.5.3	Teorie Owens, Wendt, Rabel a Kaelble – (OWRK)	- 20 -
2.5.4	Teorie WU	- 21 -
2.5.5	Acidobazická teorie (Van Ossova).....	- 22 -
2.6	Pigmenty.....	- 23 -
2.6.1	Historie	- 23 -

2.6.2	Anorganické pigmenty	- 24 -
2.7	Měření povrchové energie práškových materiálů	- 25 -
2.7.1	Metoda naklánějící se destičky.....	- 25 -
2.7.2	Wilhelmyho metoda (vyvažování destičky).....	- 26 -
2.7.3	Metoda sedící kapky (DSA)	- 27 -
2.7.4	Washburnova metoda	- 28 -
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 30 -
3.1	Použité chemikálie.....	- 30 -
3.2	Postup měření povrchové energie	- 31 -
3.2.1	Přístroj DSA30E Krüss.....	- 31 -
3.3	Výroba tablet	- 31 -
3.3.1	Lisování	- 31 -
3.3.2	Volba vhodného tlaku lisování.....	- 32 -
3.4	Detailní postup měření povrchové energie.....	- 33 -
3.4.1	Přístroj DSA30E Krüss.....	- 33 -
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	- 36 -
4.1	Charakterizační techniky	- 36 -
4.1.1	SEM – skenovací elektronová mikroskopie	- 36 -
4.2	Výsledné hodnoty povrchové energie	- 40 -
4.2.1	Kontaktní úhly měřených kapalin	- 40 -
4.2.2	Celková povrchová energie měřených kapalin.....	- 51 -
4.2.3	Srovnání modelu OWRK a WU	- 57 -
4.2.4	Srovnání polární a nepolární složky celkové povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU při využití všech kapalin (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan)	- 58 -
4.2.5	Srovnání polární a nepolární složky povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU při využití dvojice kapalin (destilovaná voda - dijodmethan).....	- 61 -

4.2.6	Srovnání polární a nepolární složky povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU použitím dvojice kapalin (ethylenglykol – diiodmethan).....	- 63 -
5	ZÁVĚR	- 64 -
6	SUMMARY	- 66 -
7	SEZNAM LITERATURY	- 68 -

1 ÚVOD

Studium povrchové energie je velmi důležitá oblast nejen z pohledu výzkumné, ale i průmyslové praxe poznání, neboť nás stále náročnější výrobní procesy nutí detailněji studovat a navrhovat optimalizační řešení výrobních postupů, a to mnohdy právě na základě znalosti smáčivosti příslušného materiálu. Inovace v průmyslu je nezbytná. Příkladem může být farmaceutický, stavební či plastikářský průmysl. Všude tam hraje znalost povrchu důležitou roli.

V posledních letech získává studium smáčivosti oblibu i v textilním průmyslu. Především na poli vývoje nových sofistikovaných materiálů, kde si můžeme představit běžně užívané funkční prádlo, sestavené z jednotlivých vrstev textilie, kdy každá vrstva má jinou funkci a jiné nároky na smáčivost. Ačkoliv výše uvedená oblast je prostudována dostatečně, práškové materiály jsou dosud stále otevřeny novým zjištěním.

Studium povrchové energie práškových anorganických materiálů v sobě skrývá určitý „experimentální oříšek“ a to především díky problémům se získáním homogenního rovinného povrchu tvořeného příslušným materiálem. Obecně práškové materiály vykazují silnou povrchovou heterogenitu a mnohdy je velikostní distribuce částic velmi nerovnoměrná a experimentální měření smáčivosti v praxi se tímto stává velmi náročné.

Cílem této práce bylo tedy ověřit použitelnost tabletové metodiky s důrazem na možnost optimalizace předúpravy práškového anorganického materiálu (zde je testován práškový pigment TiO_2 specificky modifikovaný pomocí silikonové emulze Pragokor 60 %) s následným měřením smáčivosti (měření kontaktního úhlu) a výpočtem povrchové energie dle vhodného výpočetního modelu (EoS, OWRK, WU) v závislosti na použitých standardních kapalinách (voda, ethylenglykol, diiodmethan). Studovaný pigment v sobě skrývá širokou paletu uplatnitelnosti na základě svých fyzikálně-chemických vlastností, a je hojně využíván zejména chemickým, farmaceutickým, kosmetickým či stavebním průmyslem, a proto je studium jeho povrchových vlastností velmi důležité pro tyto praktické aplikace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 ÚVOD DO HETEROGENNÍCH SOUSTAV

Každý zkoumaný systém, v jehož prostoru dochází pouze ke spojitým či konstantním změnám vlastností, označujeme jako **fázi**. Pokud se systém takto chová v celém svém objemu, mluvíme o HOMOGENNÍ SOUSTAVĚ. Pokud námi zkoumaný systém obsahuje více fází, mluvíme o HETEROGENNÍ SOUSTAVĚ. Úvodem je vhodné si **specifikovat základní pojmy**.

- **Složka (S)** je chemické individuum v systému.
- **Stupeň volnosti (v)** jsou nezávislé parametry (tzv. intenzivní proměnné).
- **Gibbsův fázový zákon** se věnuje problematice fázového rozhraní. Díky tomuto zákonu jsme schopni určit tzv. **počet stupňů volnosti (v)**, které lze variabilně měnit, aniž by došlo v systému ke změně počtu fází. Velmi často studujeme systémy např. při konstantní teplotě, tlaku či konstantním složení fází (příkladem může být studium rozpustnosti vzduchu v různých kapalinách, kde předpokládáme, že právě složení plynné fáze bude neměnné). Pak počet proměnných snižujeme o tyto vazné podmínky a zákon zapisujeme následovně:

$$v = S - f + 2 - C \quad (1)$$

C...počet vazných podmínek (intenzivních proměnných), které tedy fixujeme [1].

- **Fáze (f)** je část zkoumaného systému. Její vlastnosti jsou v celém objemu konstantní, popřípadě se mění spojitě. Jinak řečeno, fáze je homogenní část příslušného systému, která je oddělena od jiné fáze tzv. fázovým rozhraním [2].

Z pohledu makroskopického je fázové rozhraní oblast, kde se jedna, případně více vlastností mění skokově. Naopak z pohledu mikroskopického jsme schopni říci, že fázová rozhraní mají určitou tloušťku, obvykle se jedná o několik molekulárních průměrů. Rozlišujeme tyto typy fázových rozhraní:

- **Rozhraní kapalina/plyn (l/g)**
- **Rozhraní kapalina/kapalina (l/l)**
- **Rozhraní pevná látka/plyn (s/g)**
- **Rozhraní pevná látka/kapalina (s/l)**
- **Rozhraní pevná látka/pevná látka (s/s)**

Z hlediska praxe jsou nejzajímavější rozhraní mezi kondenzovanou fází a plynem. Tyto fázová rozhraní (l/g; s/g) jsou označovány, jako námi známé povrchy [3], [4], [5].

2.1.1 Fáze a fázové rozhraní

Fáze a fázová rozhraní jsou všude kolem nás, ale vůbec si to nejspíš neuvědomujeme. Jednoduchými příklady mohou být hladiny světových moří, jezer a dalších vodních hladin, které demonstrují fázové rozhraní kapalina-vzduch. Pokud bychom se potápěli ke dnu těchto vodních ploch, jistě bychom našli fázové rozhraní pevná látka-kapalina a třetí variantou, kterou bychom mohli přirozeně nalézt, by bylo fázové rozhraní pevná látka-plyn a byl by to povrch naší Země [3].

Stačí si uvědomit reálné případy z našich lidských životů. Když jsme se narodili a poprvé se nadechli, bylo zapotřebí, aby se nám v plicích vytvořilo fázové rozhraní kapalina-vzduch. Někteří živočichové dokáží velmi elegantně balancovat na vodní hladině, ovšem stačí narušit vysokou povrchovou energii vody přidáním povrchově aktivní látky a živočich se ihned potopí. Např. historické malby starého Egypta byly jasným důkazem toho, že se používaly kapaliny, které otroci mazali na povrch kamenů, aby snížili tření a usnadnili si práci. Historie rovněž reflektuje využívání aktivního uhlí, které se používalo k čištění vody a vín. Fáze a fázové rozhraní není nic neobvyklého, ani se nejedná o nic novodobého. Je to fakt, který je přítomen od nepaměti a všude kolem nás [3].

2.2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

Povrchové napětí může být vnímáno jako určitá „elastická fólie“, přičemž se povrch kapaliny chová, jako opravdu velmi pružný. Komáři a moskyti dokáží využít vysoké povrchové napětí vody tak, že jejich nožičky jsou pokryty speciálními lamelami, které mají hydrofobní efekt, což jim umožňuje přenést až 15tinásobek své váhy na fázové rozhraní voda-vzduch [6]. Někdy se lze setkat s termínem, že kapalina má tzv. „kůži“. Původ tohoto chování lze popsat na základě vzájemné interakce mezi molekulami [7].

2.2.1 Vzájemné interakce mezi molekulami

Když vědci objevovali elektronový obal, vyslovili domněnku, že i spojování atomů a jejich vzájemná interakce je prováděna pomocí elektronů. Byl definován postulát, který uvedl, že mezi atomy se vazby vytvoří pouze tehdy, dojde-li v jejich vnějších valenčních vrstvách k takovému přeskupení valenčních elektronů, kterýmž přísluší stabilita, která je větší než stabilita při seskupeních v izolovaných systémech. Elektrony, které se nacházejí uvnitř, tzv. vnitřní elektrony, jsou vzniklou vazbou nedotčeny. Z tohoto postulátu, lze logicky odvodit, proč jsou molekuly, tak stabilní útvary. Energie spojeného systému je jednoduše menší, než energie samostatných (oddělených) atomů. Pokud chceme vytvořit molekulu, je nutné, aby vznikající interakce snižovala celkovou energii [8]. Obdobně molekuly na základě vzájemných interakcí vytváří vyšší útvary, jejichž celková energie je nižší než prostý součet energie výchozích částic.

Jednotlivé částice systému (atomy, ionty, molekuly) se tedy vzájemně ovlivňují s cílem vytvořit systém s nižší energií. Uplatní se zde řada různých typů interakcí. Záleží to na tom, zda-li je částice bez elektrického náboje nebo se jedná o částice polární, případně o částice nabitě. V dalším bude diskuze věnována interakcím hlavně nenabitých částic v souvislosti se zaměřením této práce na studium pevné fáze.

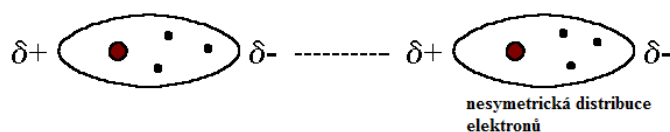
Nejobecnější je rozdělení na dvě základní interakce:

- **Přitažlivé** – uspořádání elektronů je v čase proměnné a tak vznikají náhodně částečné náboje v různých oblastech a díky nim dochází ke vzájemné elektrické přitažlivosti mezi molekulami - ty jsou definovány jako tzv. soudržné síly neboli síly kohézní. Ty jsou obecně nazývány i jako van der Waalsovy či disperzní síly a dále sem patří specifická vodíková vazba
- **Odpudivé** – pokud interagující elektrony musí obsadit vyšší energický stav, dochází k navýšení energie systému a systém se stává nestabilní. Pokud dojde k přiblížení systémů, dochází ke vzniku (Bornových) odpudivých sil. Síly mají převážně krátký dosah a přirozeně klesají se vzdáleností úměrnou r^{-13} [8].

2.2.2 Van der Waalsovy síly

Mezi nejdůležitější mezimolekulární síly řadíme níže uvedené, známé jako slabé van der Waalsovy síly.

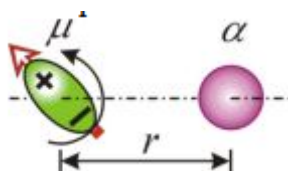
Disperzní síly (Londonovy) se projevují u nepolárních látek jako důsledek neustálého pohybu elektronů v atomech a molekulách, což má za následek nesymetrické rozložení elektronů, díky nimž dochází ke vzniku velmi krátkodobého dipólu [8].



Obr. 1 Vznik disperzních sil mezi dvěma molekulami s nesymetrickou distribucí elektronů, převzato a upraveno z [9].

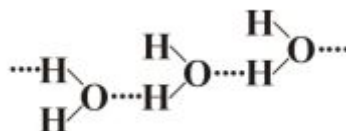
Indukované síly vznikají, pokud vystavíme molekulu přímému působení permanentního dipólu jiné molekuly. Elektronový obal se deformuje a tím vzniká indukovaný dipólový moment. Pokud nastane situace, že má molekula tzv. permanentní dipólový moment, oba vzniklé momenty se vektorově sčítají. Známý je pak Debyeův efekt, který vzniká, když indukované dipólové momenty mezi sebou mají interakci. Tento fakt kladně přispívá k soudržným silám. O tom, jaká bude velikost těchto sil, rozhoduje velikost permanentních dipólů a taky příslušná polarizovatelnost molekuly. Základní rozdělení indukčních sil je popsáno níže.

- **Dipól-dipólové síly** – vznikají mezi permanentními dipóly
- **Dipól-molekulové síly** - vznikají mezi permanentním dipólem a nepolární částicí [10].



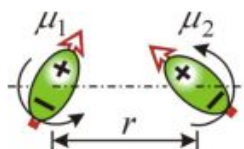
Obr. 2 Popisuje interakci mezi neutrálními částicemi (nepolární částice s indukovaným dipólem s polární částicí) [11].

Pokud bychom chtěli popsat Van der Waalsovy síly komplexně, nesmíme zapomenout na vazby vodíkovým můstkem. Mluvíme o sekundární vazbě, která patří mezi nejsilnější. Teorie nám říká, že tato vazba vzniká, pokud je vystaven vodíkový atom (H) současnému sdílení dvěma elektronegativními atomy.



Obr. 3 Popisuje vazbu pomocí vodíkových můstků [11].

Dipól-dipólové síly (Keesomovy síly) představují interakce mezi nenabitými částicemi, přičemž tyto síly z pohledu mezimolekulových interakcí lze považovat za vůbec nejsilnější [11]. Vznikají u kovalentní vazby, přesněji z elektronového páru této vazby, když dochází k posunu těžiště molekuly směrem k elektronegativnějšímu atomu. Dochází ke vzniku tzv. permanentního dipólu s příslušným elektronovým dipólovým momentem. Celkový dipólový moment molekuly je dán sumou dílčích vektorů dipólových momentů. Keesomův efekt je vzájemné orientování a interagování těchto dipólů. Oproti disperzním silám, které nejsou závislé na teplotě [10], je vzájemné orientování značně narušeno tepelným pohybem. Příslušná koheze (přitažlivá síla mezi molekulami), kterou mají na svědomí permanentní dipóly, se s rostoucí teplotou zmenšuje.

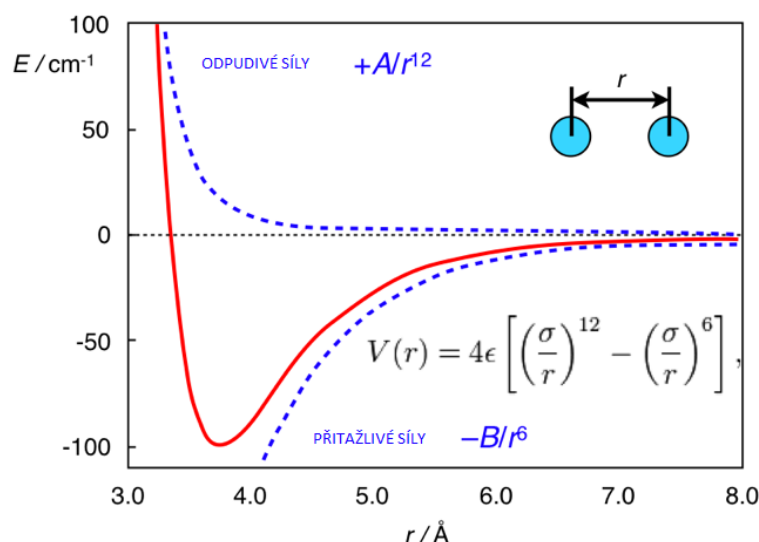


Obr. 4 Keesomovy interakce, převzato a upraveno z [12].

Specifickým případem interakcí jsou tzv. coulombické interakce, které ovšem nespádají do kategorie Van der Waalsových sil.

2.2.3 Energie molekul v objemové fázi a na rovině povrchu

Závislost celkové energie mezimolekulového působení na vzdálenosti jednotlivých středů molekul je popsána známým vztahem, označovaným jako Lennard-Jonesův potenciál.



Obr. 5 Obecný průběh křivky mezimolekulové potenciální energie, tzv. Lennard-Jonesův potenciál. Molekuly ve větší vzdálenosti jsou přitahovány, kdežto při těsném přiblížení dochází k odpuzování. Převzato a upraveno z [13].

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

V ...mezimolekulový potenciál mezi dvěma atomy nebo molekulami

ϵ ...hloubka potenciálové jámy

δ ...tzv. van der Waalsův poloměr

r ...vzdálenost mezi dvěma atomy

Výše uvedenou rovnici Lennard-Jonesova potenciálu (12,6) formuloval Sir John Edward Lennard-Jones a je modelem silového působení mezi nenabitými částicemi. Část úměrná $\left(\frac{\delta}{r} \right)^6$ reprezentuje složku přitažlivých sil, kdežto část úměrná $\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12}$ reprezentuje síly odpudivé [14]. Chování molekul na fázovém rozhraní je znatelně rozdílné oproti chování molekul v objemové fázi. Nejzřetelnější rozdíl lze pozorovat v případě fázového rozhraní čistá kapalina/pára. U povrchu jsou k dispozici jen nejbližší sousedé, kdežto pokud se molekula vyskytuje v objemové fázi, je obklopena sousedy ze všech stran [15]. Obr. 6 tento fakt graficky demonstruje.



Obr. 6 Znáznornění mezimolekulových interakcí pro molekuly, které se nacházejí uvnitř objemové fáze a naopak molekuly, které jsou na rovině povrchu [15].

Pokud mezi částicemi působí Londonovy síly a vzájemné působení je tzv. aditivní, lze celkovou energii molekuly v tzv. objemové fázi, vyjádřit níže uvedeným integrálem.

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

Pokud bychom chtěli vyjádřit celkovou energii molekuly v rovině povrchu, lze využít níže uvedený integrál.

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

Pokud od sebe odečteme integrál reprezentující výpočet pro molekulu v rovině povrchu od integrálu reprezentující výpočet pro molekulu v objemové fázi, zjistíme fakt, že energie v rovině povrchu je vyšší než energie v objemové fázi [3]. Pokud dojde k migraci molekuly z objemové fáze do roviny povrchu, její energie vzroste. Z toho lze logicky vyvodit, že pro vytvoření nového povrchu je nutné do systému dodat práci. Pohyb molekul ve fázovém rozhraní je fakt, který koresponduje s pohyby molekul v objemové fázi. Tenká oblast fázového rozhraní evokuje v molekulách až turbulentní chování, které je do jisté míry zapříčiněno velmi rychlou výměnou mezi fázemi. Z výpočtu na základě kinetické teorie ideálního plynu pro fázové rozhraní kapalná fáze (voda)/plynná fáze (pára) je dokázáno, že při teplotě 20 °C narazí na plochu 1 m² za jednu sekundu přibližně 8·10²⁵ molekul právě z plynné fáze (pára) a každá molekula je schopná se zdržet ve fázovém rozhraní přibližně 0,1 μs [3].

2.2.4 Termodynamika na fázovém rozhraní – povrchová energie

Pokud budeme uvažovat takový systém, který má plochu fázového rozhraní, je potřebné zohlednit nejen objemovou práci $W_{obj.}$, ale i práci mezifázovou $W^{rozhr.}$ (rovnice 5).

$$dW = dW_{obj.} + dW^{rozhr.} = -pdV + \gamma dA \quad (5)$$

Celková práce je rovna součtu objemové práce a práce, která je spojena se změnou velikosti plochy. Toto platí pro uzavřené systémy, které s okolím vyměňují výše uvedené typy prací [1].

Formulace I. TD věty pro uzavřené systémy je pak následující:

$$dW = dW_{obj.} + dW^{rozhr.} = dQ - pdV + \gamma \cdot dA \quad (6)$$

Níže jsou uvedeny vztahy pro spojené formulace I. a II. TD věty.

$$dU = TdS - pdV + \gamma \cdot dA \quad (7)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma \cdot dA \quad (8)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma \cdot dA \quad (9)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma \cdot dA \quad (10)$$

Z výše uvedených formulací, lze vyvodit TD definici mezifázové (povrchové) energie (poznámka: děje za konstantní entropie se normálně nevyskytují).

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p} = \left(\frac{dF}{dA} \right)_{T,V} = \left(\frac{dU}{dA} \right)_{S,V} = \left(\frac{dH}{dA} \right)_{S,p} \quad (11)$$

Obecná termodynamická definice mezifázové energie γ je rovna přímé derivaci Gibbsovy energie G (volné entalpie), vztažené k jednotce plochy A , za podmínek izotermicko-izobarického děje. Naopak za podmínek izotermicko-izochorického děje je rovna Helmholtzově energii F , rovněž vztažené k jednotce plochy A , příslušného fázového rozhraní [3].

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p} = \left(\frac{dF}{dA} \right)_{T,V} \quad (12)$$

Pokud dochází ke změně velikosti plochy fázového rozhraní za podmínek izobaricko-izotermického děje nebo izochoricko-izotermického děje, dochází k výměně nejen povrchové práce γ , ale i příslušného tepla Q^s , které je vyměněno s okolím. Celková mezifázová energie $\sigma^{celk.}$ je rovna součtu tepla Q^s a povrchové práce γ . Za konstantní teploty a objemu je rovna změně vnitřní energie. Za konstantní teploty a tlaku, naopak změně entalpie, která je způsobena jednotkovou změnou plochy, příslušného fázového rozhraní. Výše uvedený popis, lze popsat níže uvedenou rovnicí.

$$\sigma^{celk.} = \left(\frac{dU}{dA}\right)_{T,V} = \left(\frac{dH}{dA}\right)_{T,p} = T \left(\frac{dS}{dA}\right)_T + \gamma = Q^s + \gamma \quad (13)$$

Dále lze uvést tzv. diferenciální kvocient, který reprezentuje význam změny entropie při jednotkové změně plochy příslušného fázového rozhraní jako teplotní závislost mezifázové energie [3].

$$\left(\frac{dS}{dA}\right)_T = -\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_A \quad (14)$$

A pro výpočet tepla Q^s získáme níže uvedený vztah.

$$Q^s = -T \left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_A \quad (15)$$

2.3 POVRCHOVÁ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK

2.3.1 Definice povrchového napětí

Pokud provedeme pokus, ve kterém pro určení velikosti povrchové síly použijeme rámeček s variabilní délkou příslušné příčky AB, zjistíme, že velikost povrchové síly je přímo úměrná příslušné délce příčky. Jinak řečeno, povrchové napětí je rovno podílu příslušné velikosti povrchové síly F a délky L příslušného okraje blány, na kterou působí kolmým směrem k povrchu kapaliny povrchová síla [16]. Pro pohyblivé fázové rozhraní (typ l/g) je povrchové napětí až na jednotku totožné s povrchovou energií.

Pokud mluvíme o pevných látkách, mluvíme o hmotě, která velmi dobře odolává působení vnějšího napětí a je pochopitelně tuhá. Pokud budeme na tuhou látku aplikovat vnější síly, hmota se bude deformovat [17].

Víme, že tuhá látka obvykle není schopna zaujmout tvar, který by vykazoval minimální plochu, neboť při pokojových teplotách jsou atomy uvnitř pevné látky schopny konat pouze vibrační pohyby kolem rovnovážných poloh a jsou tím pádem relativně velmi málo pohyblivé. Pro zvětšení povrchu je potřeba působit mechanickou prací (mletí, štípání). Nový povrch u pevných látek vzniká v následujících dvou krocích.

1. Nový povrch vzniká rozdělením původního povrchu (výchozího materiálu), např. rozštípnutím, avšak atomy, které byly v objemové fázi, se staly povrchovými, beze změny svého původního místa.
2. Dochází k přeskupování atomů, které se nacházejí v povrchové fázi do tzv. finálních poloh.

Rozdíl mezi kapalinou a tuhou látkou je v bodě 2., kdy dochází vlivem malé pohyblivosti v povrchové oblasti k velmi pomalému ustalování rovnovážné hodnoty příslušné povrchové energie a proces se stává časově velmi náročný [1], [3].

Momentálně neexistuje žádná přímá, univerzální metoda, která by byla zaručeně spolehlivá pro stanovení povrchové energie, případně povrchového napětí tuhých látek. Ovšem je ověřena celá řada nepřímých metod, které jsou založeny na měření kontaktního úhlu. Princip stanovení a měření kontaktního úhlu bude probrán v následující kapitole 2.4. Rozhraní kondenzovaných fází a v příslušné podkapitole 2.4.1 Kontaktní úhel (úhel smáčení)) a 2.4.2. Youngova rovnice. Při rozhodování, která metoda je tou nejvhodnější, musíme zvážit následující faktory: měřený materiál a okolní podmínky [18].

2.3.2 Nepřímé metody pro určení povrchové energie pevných látek

Nepřímé metody měření povrchové energie pevných látek vycházejí obvykle ze studia interakce vhodné standardní kapaliny s povrchem tuhé látky. Povrchovou energii tak lze stanovit:

- Z úhlu smáčení (viz kap. 2.4.1. Kontaktní úhel (úhel smáčení)) a příslušné podkapitoly)

- Z odhadu povrchové energie kapaliny – vycházíme z poznatku, že pevná látka vykazuje v bodě tání v průměru o 10 - 20 % vyšší povrchovou energii, než-li je tomu u látek, které se nacházejí v kapalném skupenství – dále jen Eötvösova rovnice popisující poměr sublimačního a výparného tepla s následnou extrapolací hodnoty z teploty tání na jinou teplotu pod tuto teplotou tání.
- Metodou štěpení podle příslušných rovin štěpitelnosti – lze užít pro velmi křehké látky, zejména tzv. monokrystaly s dobrou štěpitelností – např. slída. Principem této metody je měření síly, která je potřebná pro rozevírání již dříve vzniklé trhliny v tuhé látce. Síla je závislá na délce trhliny a dále pak na tloušťce či šířce studovaného vzorku pevné látky [17].

2.4 ROZHRAŇÍ KONDENZOVANÝCH FÁZÍ

2.4.1 Kontaktní úhel (úhel smáčení)

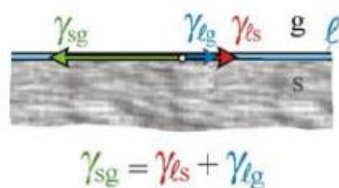
Uvažujeme-li o třífázovém rozhraní kapalina/pevná látka/vzduch je měření kontaktního úhlu jednou z možností nepřímého určení povrchové energie tuhé látky. Definice kontaktního úhlu je velmi prostá, mluvíme o úhlu, který svírá tečna k povrchu kapaliny (kapky), která je vedena ve styčném bodě s rozhraním.

Tvar kapky je závislý na mezipovrchových energiích těchto třech koexistujících fázových rozhraní:

- I. **tuhou fází (solid) a kapalnou fází (liquid) – označena symbolem (γ_{sl})**
- II. **tuhou fází (solid) a plynou fází (gas) - označena symbolem (γ_{sg})**
- III. **kapalnou fází (liquid) a plynou fází (gas) - označena symbolem (γ_{lg}) [19], [20].**

V případě kapky, která se vytvořila na povrchu pevné látky, můžeme uvažovat o následujících možnostech, které mohou nastat.

V prvním případě je povrchová energie příslušné pevné látky větší, než je příslušný součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie mezi pevnou látkou a kapalinou $\gamma_{sl} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$. Níže uvedený obr. 7, demonstruje rozestření kapaliny do vrstvy, která je relativně souvislá. Kapalina pokrývá pevnou látku a zůstává jen rozhraní kapalné fáze (l) a plyné fáze (g). Dochází k ideálnímu smáčení (rozestírání).



Obr. 7 Rozestírání, převzato z [21].

V druhém případě platí $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ a k rozestírání nedochází, neboť vzniklá kapka zaujme na povrchu příslušné pevné látky tzv. rovnovážný stav, který je charakterizován tzv. kontaktním úhlem, spojeným s působícími silami na fázovém rozhraní jednoduchým vztahem – Youngovou rovnicí.

2.4.2 Youngova rovnice

Youngova rovnice vychází z podmínky rovnováhy na třífázovém rozhraní (16). Tzn., že vektorový součet mezifázových napětí je nulový.

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cdot \cos\theta = 0 \quad (16)$$

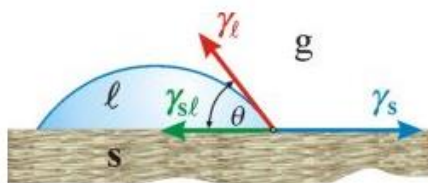
$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (17)$$

Z výše popsané (17) lze lehce vyvodit Youngovu rovnici z níž získáme úhel smáčení θ .

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (18)$$

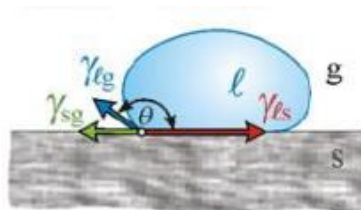
Z velikosti úhlu smáčení (z Youngovy rovnice), lze rozlišit kapaliny, které tuhý povrch smáčí nebo nesmáčí. Pokud se povrch smáčí je tzv. lyofilní (v případě vody, užíváme termín hydrofilní) a pokud se povrch nesmáčí je tzv. lyofobní (v případě vody užíváme termín hydrofobní). Příkladem hydrofobních látek jsou uhlovodíky s hodnotou úhlu $\theta > 110^\circ$ (např. hojně užívaný teflon) [21].

Pokud kapalina smáčí povrch, vytváří se ostrý úhel smáčení $0 < \theta < 90^\circ$, dále jen ($0 < \cos\theta < 1$). Tento případ je uveden na obr. 8, kdy kapalina dobře smáčí tuhý povrch.

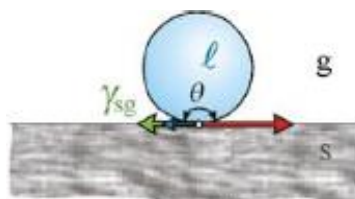


Obr. 8 Smáčení povrchu tuhé látky, převzato z [3].

Pokud ovšem kapalina vytváří tupý úhel $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Tento případ je uveden na obr. 9 a dochází tak ke špatnému smáčení a na obr. 10 dokonce k dokonalému nesmáčení.

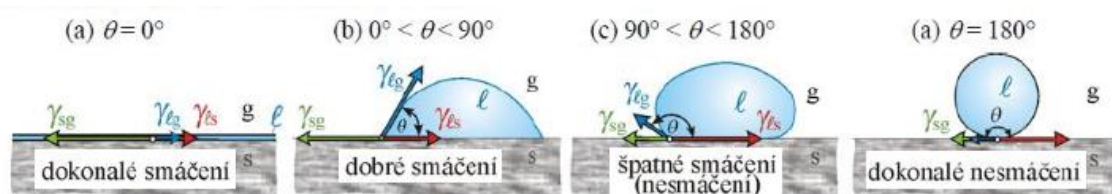


Obr. 9 Špatné smáčení, převzato a upraveno z [21].



Obr. 10 Dokonalé nesmáčení, převzato a upraveno z [21].

Mohou nastat tzv. mezní případy. Pokud je úhel smáčení $\cos\theta = 1$, dochází k tzv. dokonalému smáčení (již zmíněné rozestírání).



Obr. 11 Kompletní srovnání všech možných variant smáčení, převzato z [21].

2.4.3 Základní metody pro vyhodnocení kontaktního úhlu

Metodika měření a příslušné vyhodnocení kontaktního úhlu se může jevit jako poměrně jednoduchá metoda, ovšem opak může být pravdou. V první řadě je velmi

důležitá samotná příprava výchozího substrátu, rovněž vytvoření čisté kapky bez možných příměsí, které by mohly podat zkreslené výsledky. Mohli bychom mluvit o mnoha faktorech, které mohou způsobit zkreslení výsledků a s tím související snížení věrohodnosti získaných údajů. Jedná se např. o odpařování kapky během měření či správné nastavení a udržení ostrého obrazu a mnoho dalších. Na základě těchto možných faktorů bylo vyvinuto několik metod pro měření. Níže jsou uvedeny dvě nejpoužívanější metody.

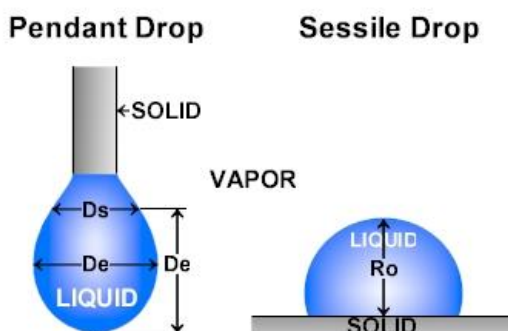
2.4.4 Metody měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhel se měří na rovném povrchu tuhé látky, nejčastěji goniometrickou metodou – kapka se snímá videokamerou a kontaktní úhel se vyhodnocuje na základě Laplaceovy rovnice. Laplaceova rovnice je důsledek přirozeného zakřivení povrchu.

$$\Delta p = p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r} \quad (19)$$

Metoda sedící/visící kapky

Tato metoda je nejčastěji využívanou metodou pro měření kontaktního úhlu u převážně rovných povrchů. Kontaktní úhel je měřen z profilu vzniklé kapky, pomocí goniometrické techniky – okuláru. Kontaktní úhel je dán tečnou, která vznikla jako bod, kde se stýká kapka s pevnou fází. Výsledky mohou být lehce ovlivněny např. špatnou zručností obsluhy, případně špatně provedenou přesností měření [22].



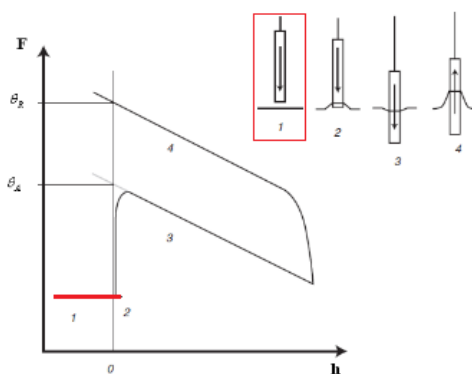
Obr. 12 Visící (pendant) a sedící (sessile) kapka, převzato z [23].

2.4.5 Dynamické metody měření

Wilhelmyho metoda je založena na měření hmotnosti destičky, která je vnořena do příslušné kapaliny. Základní rozdělní metody je na dynamickou a statickou. Obě metody využívají destičku s přesnou hmotností a velmi citlivé váhy. Kapalina je umístěna pod destičkou a dynamickým způsobem zdvihána směrem k destičce. Metodika výpočtu u statické metody je založena na prvotním styku hrany destičky s kapalinou při které dochází k nárůstu hmotnosti destičky a je vypočten statický úhel smáčení z níže uvedené rovnice. Detailně je tato metoda popsána v kapitole 2.7 Měření povrchové energie práškových materiálů v podkapitole 2.7.2 Wilhelmyho metoda (vyvažování destičky).

$$F_w = \Delta mg = 2(d + l)\gamma_{lg}\cos\theta \quad (20)$$

F_w definuje Wilhelmyho sílu, Δmg představuje změnu hmotnosti, g představuje gravitační zrychlení, d je příslušné délka destičky, l je příslušná šířka destičky. Níže je uvedena hysterezní křivka, která popisuje jednotlivé kroky.



Obr. 13 Hysterezní křivka [24].

2.5 STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE Z MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU

2.5.1 Zismanova teorie

Zismanova teorie patří mezi vůbec nejstarší teorie. Zisman si při měření kontaktního úhlu řady organických kapalin na nepolárních površích povšiml, že graf

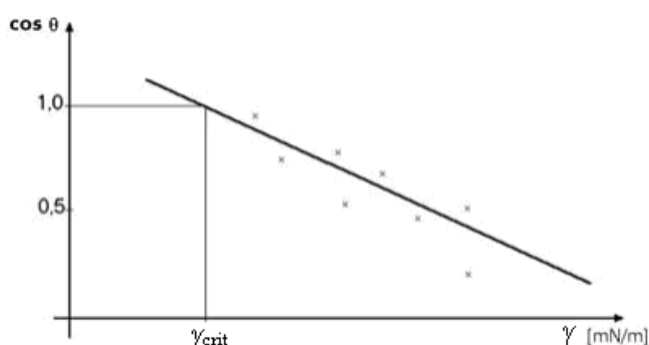
závislosti $\cos\theta$ vůči γ kapalin je velmi často lineární. Metoda je tedy založena na měření smáčivosti a povrchová energie je určena ze závislosti $\cos\theta$ na napětí kapalin γ_l .

Pokud provedeme extrapolaci (lineární) pro situaci ($\cos\theta \rightarrow 1$), získáme kritickou povrchovou energii γ_c , kdy kontaktní úhel se rovná 0, což je tzv. ideální smáčení [25].

Zismanova rovnice se uvádí v následujícím tvaru:

$$\cos\theta = 1 + b \cdot (\gamma_{crit} - \gamma_l) \quad (21)$$

b ...empirický parametr pro daný povrch a použitou sadu kapalin



Obr. 14 Stanovení hodnoty kritického povrchového napětí γ_{crit} podle Zismana, přezato a upraveno [26].

2.5.2 Fowkesova metoda

Fowkesova teorie je dnes hojně využívána pro výpočet dílčích složek povrchové energie (volné povrchové energie) [7]. Pokud dojde ke kontaktu dvou libovolných fází, uplatní se tzv. Lifshitz-van der Waalova složka příslušného mezipovrchového napětí γ^{LW} . Tyto síly jsou složeny ze tří základních příspěvků:

1. Van der Walsův příspěvek – tyto síly pozorujeme u látek s výrazným dipólovým momentem, kterými mohou být voda, amoniak či různé alkoholy. Složku značíme γ^C .
2. Indukční příspěvek (tvořen indukčními silami) – vyvolané či posílené dipóly se fixují silami elektrostatickými. Složku značíme γ^I .
3. Disperzní příspěvek (tvořen disperzními silami) – složku značíme γ^D .

Ve výše zmiňovaných Lifshitz-van der Waalových silách jsou zakomponovány všechny výše uvedené příspěvky, které jsou založeny na interakcích, které jsou všechny

založeny na permanentních a indukovaných dipólech. Výše uvedené příspěvky, lze nezávisle stanovit.

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (22)$$

Fowkes přichází s návrhem, že pokud budeme uvažovat o dvou objemových fázích, mezipovrchové interakce se budou vyskytovat pouze mezi stejnými silami, stejného typu tzn. disperzní - disperzní, polární – polární nebo vodíkové můstky – vodíkové můstky [27], [28].

Pravdou je, že je volná povrchová energie diverzifikována do dvou základních příspěvků: disperzní γ^D a nedisperzní složky γ^N , která zahrnuje všechny příslušné nedisperzní příspěvky [29].

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (23)$$

Příslušné stanovení disperzní složky povrchové energie probíhá na základě měření kontaktního úhlu při použití nejméně jedné zcela nepolární kapaliny. Fowkes se domníval, že příslušné adheze se zúčastňují interakce, které probíhají výhradně na rozhraní, a proto usoudil, že důležitými jsou pouze disperzní síly. Níže je uvedena rovnice, která popisuje stav, kdy ji lze aplikovat na systémy, kde jsou disperzní síly společné oběma přítomným fázím. Fowkes považoval alkany za modelové kapaliny neboť obsahují molekuly, které nemají ani polární ani ionizovatelné skupiny [30].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (24)$$

Pokud použijeme Youngovu rovnici, získám níže uvedený tvar rovnice

$$\cos\theta + 1 = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (25)$$

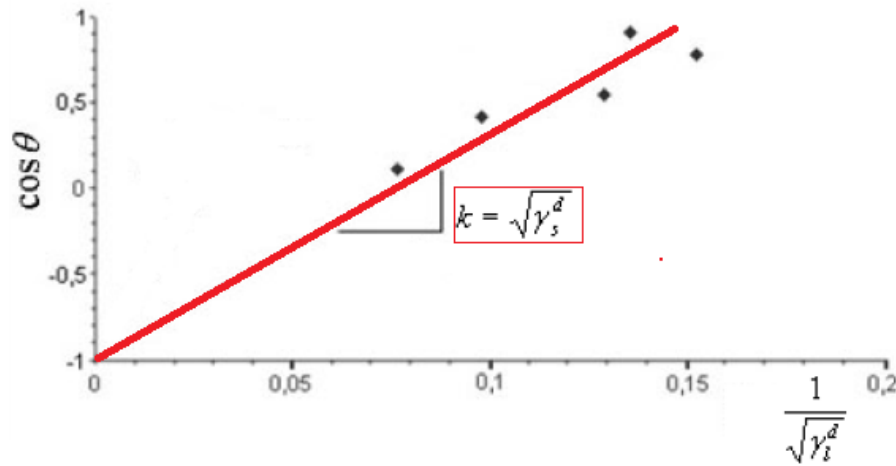
matematickou úpravou na níže uvedený vztah

$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}} = -1 \quad (26)$$

Pokud je použita nepolární kapalina, pak platí, že $\gamma_l = \gamma_l^d$

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d/\gamma_l} \quad (27)$$

Za předpokladu využití standardní rovnice přímky $y = kx + q$, je nutné vynést závislost $\cos\theta$ vůči $\frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}}$. Disperzní část povrchové energie pevné látky nám tedy určí výsledná směrnice [31].



Obr. 15 Zobrazující stanovení disperzní složky povrchové energie dle Fowkesovy metody, převzato a upraveno z [31].

Pokud provedeme kombinaci rovnice (27) s tzv. Young-Duprého rovnicí, lze získat rovnici (28) pro výpočet disperzní složky, která byla formulována pány Girifalco Fowkesem a Goodem a je uvedena níže.

$$W_A^d = \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (28)$$

Na základě výše uvedené rovnice jsme schopni vypočítat disperzní podíl volné povrchové energie γ_l^d z dat, které jsme získali experimentálně (θ, γ_l či γ_s^d).

Tyto uvedené rovnice, dále jen rovnice (27) a (28), jsou platné v případě, že kapalina a pevná látka je nepolární. Abychom mohli označit data za relevantní, je nutné zajistit nepolárnost buď kapaliny nebo pouze pevné látky [32], [33], [34], [18].

Polární složku stanovíme, když rozšíříme rovnici (27) o polární příspěvek γ^p .

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}) \quad (29)$$

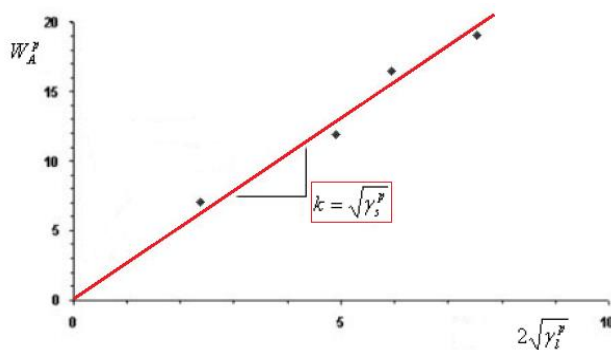
Rovněž tato teorie počítá s tím, že pro výpočet adhézní práce je nutný součet polární a disperzní složky.

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (30)$$

Polární složku adhézní práce proto vypočítáme, dle níže uvedené rovnice

$$W_A^p = 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (31)$$

Polární část energie tuhé (pevné) látky získáme ze směrnice grafu, kde provedeme vynesení závislosti polární složky W_A^p a polární komponenty $2\sqrt{\gamma_l^p}$ [35], [36].



Obr. 16 Zobrazující stanovení polární složky povrchové energie dle Fowkese, převzato a upraveno z [31]

Tuto metodu lze rozšířit o skládání z nezávislých aditivních složek, přičemž výsledná povrchová energie je sumou všech aditivních složek (vodíkové můstky, indukční či acido-bazické interakce) [7].

2.5.3 Teorie Owens, Wendt, Rabel a Kaelble – (OWRK)

Tato teorie vychází z výše uvedené Fowkesovy teorie, ovšem s tím rozdílem, že OWRK je schopna spočítat vše v jednom kroku. Pokud potřebujeme zjistit volnou povrchovou energii, postačí nám dvě kapaliny, u kterých známe jejich polární a disperzní komponenty. Nepochopitelně kapalina musí mít vyšší povrchovou energii než budou očekávané hodnoty γ^s . Pro kapalinu je výpočet povrchové energie definován jako součet disperzních γ^d a polárních složek γ^s .

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^s \quad (32)$$

Následným využitím Youngovy rovnice, se nabízí níže uvedený vztah

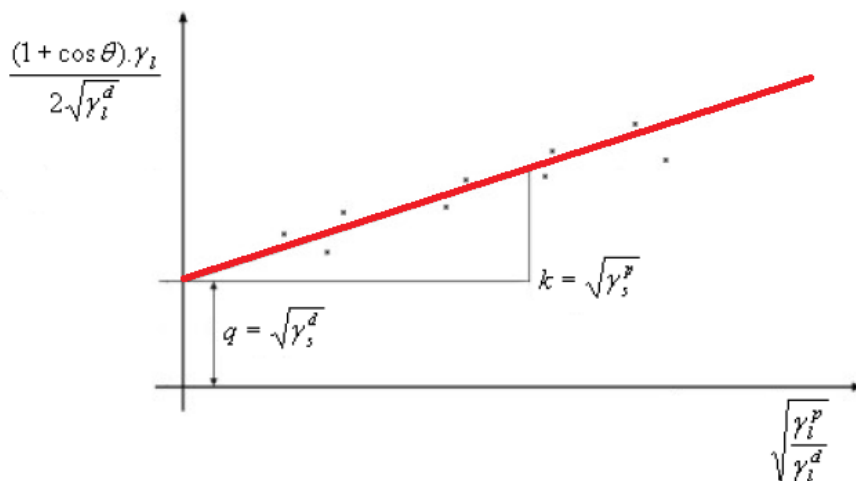
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p}) \quad (33)$$

$$\frac{(1 + \cos\theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (34)$$

$$y = k \cdot x + q$$

Ve výše uvedené rovnici (34) jsou označeny dvě neznámé γ_s^p a γ_s^d , které lze určit na základě měření kontaktního úhlu na příslušném povrchu s využitím alespoň dvou různých kapalin, u kterých předem známe hodnoty γ_l^d a γ_l^p [31].

Z výše uvedené rovnice přímky lze vynést příslušnou závislost a výsledná směrnice nám určí povrchovou energii polární komponenty pevné látky.



Obr. 17 Stanovení disperzní a polární komponenty povrchové energie pevné látky, převzato a upraveno z [7].

2.5.4 Teorie WU

Jako výše uvedené metody je i tato metoda založena na rozdělení povrchové energie na disperzní a polární komponentu. Na místo použití při výpočtu geometrického průměru, využívá harmonického průměru. Níže je uvedena rovnice pro mezifázovou energii pro kapalinu-pevnou látku.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (35)$$

Young-Duprého rovnice nám poskytne konečný vztah pro výpočet příslušných komponent povrchové energie [37][38].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (36)$$

2.5.5 Acidobazická teorie (Van Ossova)

Acidobazická interakce nastane, pokud dojde ke styku kyseliny a zásady. Kyselina je dle Lewise chápána jako ta částice, která snadno dokáže využít volný elektronový pár, který má zásada k vytvoření tzv. *donor-akceptorové vazby*. Mezi Lewisovy kyseliny řadíme všechny elektrofilní částice, např. různé kationty (Al^{3+} , H^+ ...).

V souladu s platností Lewisovy teorie, Van Oss, Good a Chaudhury definovali dva nové parametry:

γ^+ tzv. kyselá komponenta povrchové energie (dále jen akceptor-elektron)

γ^- tzv. zásaditá komponenta povrchové energie (dále jen donor-elektron).

Pokud bychom chtěli definovat celkovou acidobazickou komponentu γ^{AB} , uvedli bychom níže zmíněný vztah:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (37)$$

Výše uvedený vztah popisující celkovou acidobazickou komponentu, popisuje všechny interakce donor-akceptorové i interakce vodíkových můstků [39].

Tato metoda popisuje výpočet celkové povrchové energie jako součet následujících komponent: Lifshitz-van der Waalsova komponenta mezipovrchového napětí neboli nepolární komponenta γ^{LW} a komponenta, která vznikla na základě vzájemných interakcí elektronů mezi donory a akceptory jako tzv. polární komponenta γ^{AB} . Mezi nejvýznamnější a nejběžnější interakce tohoto druhu patří interakce vodíkových můstků [33], [36], [40].

Pokud aplikujeme Youngovu rovnici, vypočítáme povrchovou energii následovně:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_l = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right) \quad (38)$$

kde $\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}$ reprezentují tzv. Lifshitz-van der Waalsovu komponentu mezipovrchového napětí příslušící kapalině a pevné látce, γ_l^+ reprezentuje Lewisův kyselý parametr volné povrchové energie neboli elektron-akceptorový parametr a γ_l^- reprezentuje naopak Lewisův zásaditý parametr volné povrchové energie neboli donor-akceptorový parametr [36], [41].

Ve výše uvedené rovnici (38), levá strana odkazuje na kohezi kapaliny a pravá strana na adhezi mezi kapalinou a pevnou látkou. Pokud se na rovnici podíváme důkladněji, zůstávají nám tři neznámé (γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^-). Je proto nutné měřit se třemi kapalinami u kterých známe povrchovou energii a alespoň dvě kapaliny by měly být polární, např. jedna kapalina voda [42], [33], [34].

Nejčastěji je Van-Osova metoda výpočtu aplikována při interakci polymeru a proteinu s příslušnými kapalinami, případně při zjišťování povrchové energie polymerů. Byla využita i při interakcích voda-aromatické látky. V oblasti biochemie se tato metoda osvědčila pro studium proteinové adsorpce či buněčné adheze [31].

2.6 PIGMENTY

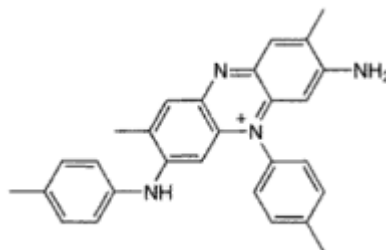
Slovo pigment pochází z latinského originálu „*pigmentum*“ a označovalo barvu ve smyslu určitého barviva a až později byla označována jako barevná dekorace (např. make-up). V pozdním středověku, bylo slovo „pigment“ používáno pro většinu druhů extraktů, které se běžně vyskytovaly, např. v zelenině a vykazovaly barvicí schopnosti. Podle standardů, které byly společností přijaty, slovo pigment znamená látku, obsahující malé částčky, které jsou prakticky nerozpustné v aplikovaném médiu a jsou používány v důsledku svých barvicích, ochranných či magnetických vlastností. Pigmenty mohou být charakterizovány na základě chemického složení, optických nebo technických vlastností [43]. Barevné pigmenty jsou charakterizovány díky své schopnosti absorbovat či emitovat dopadající EMG záření v rozsahu viditelného spektra (400-700 nm).

2.6.1 Historie

Vybraná města v Egyptě a Číně jsou pozoruhodná z pohledu nálezů vůbec nejstarších barviv, neboť nejznámější a zároveň nejstarší synteticky vyrobené pigmenty, byly nalezeny právě na těchto místech. Byly nazývány Egyptian Blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Han Blue ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) a Han Purple ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_4$). To jasně ukazuje na to, že v těchto dobách byly barviva intenzivně studovány [44]. Navíc tyto nálezy nám říkají, že barviva měla a stále mají hluboký antropologický, psychologický, estetický či ekonomický dopad na společnost [45].

V roce 1851 Perkin's objevil „mauve“ (nafialovělé barvivo), čímž odstartoval výrobní průmysl s moderními syntetickými barvivy. V posledních 145 letech bylo

syntetizováno několik milionů barevných látek a přibližně 15 000 barviv bylo následně převedeno do průmyslového, výrobního měřítka. Z hlediska chemické struktury, lze barviva rozdělit na organické či anorganické látky. Tyto skupiny mohou být dále rozděleny na přírodní a syntetické. Ovšem v dnešní době dokážou býti i přírodní skupiny látek připraveny syntetickými postupy.



Obr. 18 Chemická struktura objeveného (naftalovělého) barviva „mauve“, převzato a upraveno z [46].

2.6.2 Anorganické pigmenty

Před více jak 60 000 lety byly objeveny první anorganické pigmenty vůbec. Přírodní okr byl v době ledové používán jako barvicí materiál. Lidé žijící v období pleistocénu v oblasti jižní Francii či severního Španělsku malovali po stěnách svých jeskyní malby dřevěným uhlím, okrem či hnědým manganem, z čehož vyplývá, že tyto pigmenty musely být vyráběny před více jak 30 000 lety. 2000 let před Kristem se přírodní okr nechal spálit a někdy byl smíchán s manganovými rudami za vzniku černého, fialové a červeného pigmentu, který se využíval v hrnčířské výrobě. Sulfidy arsenu a Napoleonská žlut (antimoničnan rtuťnatý), byly vůbec první čistě žluté pigmenty.

Existuje celá řada anorganických pigmentů. Blíže se podíváme na oxid titaničitý TiO_2 , synteticky připravovaný je znám jako tzv. titanová běloba. V přírodě se nachází ve třech polymorfických modifikacích - rutil, anatas (tetragonální) a brookit (orthoombický). Všechny výše uvedené přírodní formy silně absorbují v oblasti ultrafialového a modrého spektra (270-420 nm) [47].

Oxid titaničitý je jedním z nejvíce studovaných krystalických systémů v oblasti povrchové energie oxidů kovů [48]. Věda zabývající se studiem povrchové energie těchto systémů je relativně mladou oblastí vědy s rychle rostoucím zájmem. Důvodem studia tohoto materiálu je široký aplikační rádius možného uplatnění, kde povrchy

oxidů hrají významnou roli. Znalosti dobře prozkoumaného jednoklonného systému povrchu oxidu kovu byla zkoumána vědci Henrich a Cox, již v roce 1993 [49].

Obecně jsou povrchy oxidů kovů jedinečnou ukázkou velmi úzkých vztahů struktury a reaktivity [50], jako lokální nestechiometrické nebo geometrické defekty přímo ovlivňující elektronickou strukturu.

Oxid titaničitý je užíván v heterogenních katalýzách jako tzv. fotokatalyzátor, v solárních celách je používán pro produkci vodíku, jako pigment pro kosmetický a farmaceutický průmysl nebo může být využit jako optický povlak. Hraje významnou roli jako biokompatibilní materiál v kosterních implantátech nebo nanostrukturní forma může najít uplatnění v lithiových bateriích [48], či jako speciální antibakteriální nátěr například v nemocničních zařízeních [51].

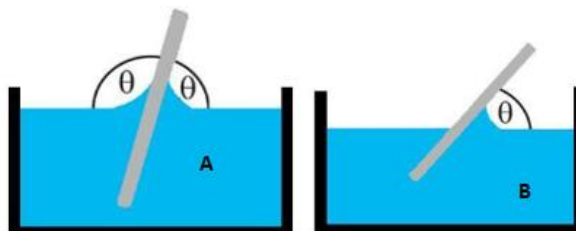
2.7 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ

V současném světě se řada pevných materiálů nachází v práškové formě jako např. pigmenty, brusiva či léčiva. V případě měření specifických vlastností povrchů nepráškových materiálů je možné využít celé spektrum experimentálních technik. Pokud se ovšem zaměříme na práškové materiály, spektrum těchto technik se exponenciálně zúží na několik, které lze využít. Důvodem je to, že pokud převádíme práškovou formu do kompaktnější formy – např. tablet, je velmi náročné docílit maximální homogenity a rovného povrchu s minimem erozí na ploše, kde měříme kontaktní úhel. Proto existují i další metody měření povrchové energie práškových materiálů, které tento postup nevyžadují.

2.7.1 Metoda naklánějící se destičky

Tato metodika je považována za jednu z nejjednodušších a rovněž i nejstarších praktik pro měření práškových materiálů. Princip je zcela jednoduchý. Prakticky se jedná o naklánění destičky, která je ponořena do měrné kapaliny, přičemž na povrchu ponořené destičky je zafixována vrstva práškového materiálu. Destička je nakláněna do takové pozice, při které je meniskus vyrovnán všem třem fázím a povrch kapaliny je rovný (*Obr. 19 (B)*). Při této pozici svírá destička s povrchem kapaliny příslušný úhel θ .

Po přesném vymezení menisku dochází světelným odrazem k měření úhlu smáčení. Vlivem procesů (adsorpce vlhkosti, anorganických látek) nelze touto metodou zjistit zcela chemicky čistý vzorek. Vzorek bude vždy ovlivněn těmito procesy.



Obr. 19 Popisuje různě se naklánějící destičku (A) a specifickou pozici destičky (B), převzato a upraveno z [52].

2.7.2 Wilhelmyho metoda (vyvažování destičky)

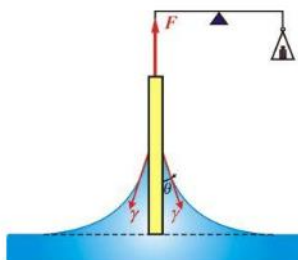
Tato metodika se jeví jako velmi zajímavá oproti ostatním, které v sobě skrývají možná omezení či úskalí. Principiálně je tato metodika založena na slisování práškového vzorku do malé destičky, většinou obdélníkového tvaru, případně se pomocí oboustranné lepicí pásky práškový materiál pevně zafixuje na obdélníkový povrch a zavěsí se na speciální mikrováhy. Destička, které disponuje délkou d , je pomalým způsobem vnořována do kapaliny, přičemž na obou stranách vznikají tzv. menisky. Young-Laplaceova rovnice popisuje tvar a výšku těchto menisků. Příslušná hmotnost kapaliny, která vzlíná po povrchu destičky, není nikterak závislá na geometrii menisku a pokud je úhel smáčení roven nule, odpovídá tato hodnota hodnotě povrchového napětí. Pokud chceme spočítat sílu F , která je potřebná na vyvážení destičky o příslušné délce d a tloušťce t , lze využít níže uvedenou rovnici (39).

$$F = 2(d + t) \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (39)$$

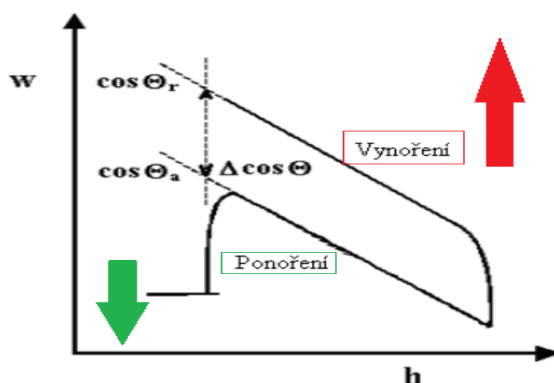
Pokud destičku vnoříme hlouběji do kapaliny, začne na ni působit vztlaková síla a je potřeba započítat i tuto sílu do celkového výpočtu.

$$F = 2(d + t) \cdot \gamma \cdot \cos\theta - V \cdot \rho \cdot g \quad (40)$$

Wilhelmyho metoda v tomto provedení měří dynamický kontaktní úhel. Jednoduše se tento úhel skládá z dvou příspěvků. Prvním je úhel na postupném rozhraní (advancing) – destička se vnořuje do kapaliny a hodnoty rostou k maximu kontaktního úhlu. Druhým je úhel na ústupném rozhraní (receding) – destička se vytahuje z kapaliny a hodnoty klesají k minimu kontaktního úhlu. Velikost příslušného rozdílu maxima a minima kontaktního úhlu koresponduje s mírou hystereze, která bývá zapříčiněna jevy jako hrubost povrchu, adsorpce aj.



Obr. 20 Popisující ukázkou vyvažování, převzato z [11].



Obr. 21 Ukázka grafu popisující experiment, převzato a upraveno z [53].

Na první pohled jednoduchá metoda v sobě skrývá poměrně náročnou záležitost. Problémem jsou práškové materiály, neboť je potřeba dodržet stálost obvodu destičky po celé výšce, chemickou čistotu a naprostou rovnost povrchu samotné destičky, což je mnohdy velmi složité. Mohou nastat problémy ve smyslu bobtnání materiálů, ovšem i přes všechna tato úskalí, je schopná podat velmi dobré, reprodukovatelné výsledky [3], [11].

2.7.3 Metoda sedící kapky (DSA)

V případě práškových materiálů se nabízí možnost slisovat materiál do kompaktní formy (bez použití pojiva/s použitím pojiva), nebo nanést ho a zafixovat na skleněnou

podložku a následně goniometrickou metodou detekovat profil vzniklé kapky kapaliny na pevném povrchu práškového materiálu a následné měření kontaktního úhlu smáčení. Tato metoda je vhodnější pro pevné látky a materiály a méně vhodná právě pro práškové, neboť je potřeba provést důkladnou předúpravu. Nehomogenita a hlavně hrubost povrchu je problém, který se dá odstranit použitím vyššího lisovacího tlaku (není vždy vhodné z důvodu deformace krystalové struktury), či mechanickým broušením, čímž můžeme kontaminovat povrch. Může nastat případ, že práškový materiál bude vsakovat více kapaliny, než bychom si představovali. Tento problém lze vyřešit nasycením práškového materiálu, přičemž je nutné zajistit nasycení vzorku kapalinou do určité výše - tzv. saturační linie, aby poměrná část kapaliny, která se vsakuje do vzorku, zůstala ustálena na povrchu a my provedli měření. Lze také použít kapalinu, která nebude smáčet povrch vzorku ($\theta > 90^\circ$) a my tak budeme schopni změřit kontaktní úhel smáčení [54].

2.7.4 Washburnova metoda

Tato metoda je založena na jevu, kde do skleněné kapiláry je umístěn (vměstnán) práškový materiál a vlivem vztlínání kapaliny touto skleněnou trubičkou dochází k řadě významných interakcí. Pokud bude trubice umístěna ve svislé poloze, bude docházet k ustalování rovnováhy na základě proudění kapaliny a vlivu hydrostatického tlaku. Pro tento jev platí tzv. Poiseuilleova rovnice (41) popisující laminární proudění.

$$\omega = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \eta L} \quad (41)$$

ω ...objem průtoku kapaliny skleněnou kapilárou

η ...viskozita proudící kapaliny

r ...poloměr kapiláry

L ...délka kapiláry

Δp ...rozdíl tlaků

Rychlost pohybu menisku ve skleněné kapiláře popisuje níže uvedená rovnice (42).

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\varpi}{\pi r^2} = \frac{\Delta p r^2}{8 \eta L} \quad (42)$$

Washburnova rovnice popisuje závislost rychlosti průniku použité měřicí kapaliny do pórovitého vzorku. Obvykle se uvádí ve tvaru, který vyjadřuje závislost změny hmotnosti způsobené vztlínáním kapaliny do měřeného vzorku.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\sigma r \cos \theta}{4\eta L} \quad (43)$$

Pokud provedeme kombinaci rovnice (41) s rovnicí (42) vzniká Washburnova rovnice (43), která popisuje změnu hmotnosti kapaliny, která se naadsorbovala do vzorku (pórovitého) v čase t .

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \gamma C} \quad (44)$$

Legenda k výše uvedené Washburnově rovnici: θ reprezentuje kontaktní úhel, m je váha vzorku, t odpovídá době měření, ρ odpovídá hustotě použité kapaliny a C reprezentuje tzv. prostorovou konstantu, která odpovídá objemu pórům a definuje každou látku [55].

Výše uvedená bezdimenzní prostorová konstanta C a výše uvedený úhel smáčení θ se určují prakticky přímo z měření. Abychom zredukovali jednu neznámou, je nutno pomocí standardní kapaliny s nízkým povrchovým napětím (nulový kontaktní úhel pro měřený práškový materiál) zjistit hodnotu C . Samotná příprava vzorku v sobě skrývá problémy spojené s reprodukovatelností. Můžeme používat pokaždé stejné množství vzorku, který se příslušným způsobem setřepe na vyžadovanou výšku eventuálně lze práškový vzorek vystavit po nějakou dobu určitým vibracím. Lze s jistotou konstatovat, že univerzální metoda neexistuje. Pokud najdeme specifický způsob pro námi studovaný práškový vzorek, není zaručeno, že bude námi praktikovaná metoda fungovat i u jiného typu prášku [55].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část byla založena na goniometrickém měření úhlu smáčení s následným výpočtem příslušných hodnot povrchové energie. Výchozí látkou byl TiO_2 („titanová běloba“), který byl vyroben přerovskou firmou Precheza a.s. Tato společnost patří mezi významné producenty tohoto anorganického pigmentu ve Střední Evropě. Roční produkce se pohybuje kolem 45 tisíci tun. Titanová běloba má široké pole uplatnitelnosti, převážně jako zahušťovadlo či hlavní složka v nátěrových hmotách. Je hojně rozšířena jako potravinářské barvivo E171 a kupříkladu v kosmetickém průmyslu, je díky svým optickým vlastnostem (absorpce UV záření) přidávána do opalovacích krémů. Předmětem studia byl komerčně dostupný TiO_2 , který byl specificky modifikován silikonovou emulzí Pragokor (60 %) , která díky svému nízkému povrchovému napětí zvyšuje hydrofobitu pigmentu [56].

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Níže jsou uvedeny všechny použité chemikálie, které nebyly pro účely této práce žádným způsobem dále upravovány (čištěny). Oxid titaničitý v práškové formě, byl dodán přerovskou společností Precheza a.s. a jednalo se o kalcinát TiO_2 s modifikací rutilu s organickou povrchovou úpravou silikonovou emulzí Pragokor v 5 stupních od 0 do 1,5 hm.%. Úhel smáčení byl měřen pro níže uvedené kapaliny **destilovaná voda** – $\kappa < 0,05 \text{ } \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, AQUAL 29; **ethylenglykol** – obsahující min. 99,5 %, max. 0,5 % H_2O , 0,001 % vol. kyseliny, 0,005 % red. KMnO_4 , formaldehyd 0,05 % a Fe + Pb 0,00001 %, Sigma-Aldrich ; **dijodmethan** – obsahující min. 99 %, max. 1 % Cu – stabilizátor, Sigma-Aldrich).

chemikálie	M_r (molekulová hmotnost)	ρ (hustota)
oxid titaničitý (TiO_2)	79,87 g/mol	4,23 g/cm ³
destilovaná voda (H_2O)	18,0153 g/mol	0,99997 g/cm ³
ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	62,07 g/mol	1,11 g/cm ³
dijodmethan (CH_2I_2)	267,84 g/mol	3,32 g/cm ³

3.2 POSTUP MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

3.2.1 Přístroj DSA30E Krüss

Měření kontaktních úhlů s přímým vyhodnocením povrchové energie probíhalo na přístroji německého výrobce Krüss GmbH Hamburg za použití softwaru DSA4, který byl součástí tohoto přístroje. Při celém měření byl dodržován stejný postup, ať se jednalo o předúpravu materiálu – lisování kompaktních tablet, manipulaci s kapalinami, provádění analýz měřených kapek nebo měření kontaktního úhlu.

3.3 VÝROBA TABLET

3.3.1 Lisování

Lisování probíhalo na hydraulickém lisu H-62 výrobce TRYSTOM spol., s.r.o. Tento lis disponoval rozpětím lisovacího tlaku 0-80 kN. Výška zdvihu mohla činit maximálně 200 mm. Lis je složen z těla, ve kterém je uložena hydraulická pumpa, a z příslušného stolu. Součástí lisu byla i raznice na výrobu tablet (dva ocelové kotoučky a příslušná raznice). Při lisování jsem vždy dodržoval pracovní postup, který se neměnil. Lisování tablet probíhalo těsně před měřením, abych se vyvaroval absorpci vlhkosti, která v místnosti laboratoře dosahovala (40-50 %) při laboratorní teplotě (23-25 °C). Tablety byly lisovány použitím tlaku 35 kN, který byl nalezen jako optimální na základě kvalitativního hodnocení mechanických vlastností tablet připravených při různých tlacích.



Obr. 22 Lis H-62 výrobce TRYSTOM spol. s.r.o., převzato a upraveno z [57].

3.3.2 Volba vhodného tlaku lisování

Při volbě vhodného lisovacího tlaku jsem vycházel z poznatků, které jsem si ověřil řadou testů. V případě námi studovaného materiálu, což byl anorganický pigment, jsme předpokládali, že vyšší lisovací tlak bude způsobovat deformace krystalové struktury a vylisované tablety se budou chovat nestabilně. Testy lisování tablet na vyšší tlaky (65-70 kN) potvrdily naše obavy. Tablety vykazovaly nestabilitu a při sebemenší manipulaci, docházelo k rozdrolení celé tablety. Vylisovaná plocha tablety vykazovala černé otisky, které zřejmě vznikly na základě právě použitých vysokých tlaků. Povrch lisovacích komponent by měl být opatřen inertním povrchem, aby nedocházelo k případným reakcím mezi lisovaným předmětem a částí lisovacího přístroje, čímž jsem vyloučil možnost případné chemické reakce, která by mohla proběhnout. Na základě vyšší pevnosti tablet, lisovaných při nižších tlacích (50 kN a 35 kN), bylo rozhodnuto o použití lisovacího tlaku 35 kN, při kterém vylisovaná tableta dosahovala nejvyšší možné kvality povrchu a mechanické stability. Tablety při manipulaci nevykazovaly tak časté rozpadání, jako tomu bylo při vyšších tlacích. Tmavé otisky, které jsme vizuálně pozorovali, rovněž zmizely a byl pozorován vizuálně čistě bílý, lesklý povrch, bez deformací či prasklin. Detailní studium topologie povrchu bylo dále provedeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Charakterizace tablet pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) využívá fokusovaného svazku elektronů, který je magnetickými čočkami přenášen na studovaný vzorek, přičemž při interakci elektronů s povrchem vzorku dochází ke vzniku sekundárního signálu, který je tvořen odraženými elektrony (BSE) a sekundárními elektrony (SE) a s jejichž pomocí je rekonstruován obraz povrchu. Tato charakterizační technika je velmi vhodná pro zjišťování topologie povrchu a taktéž pro zjištění velikostní distribuce částic studovaného vzorku. Podmínkou u této metody je fakt, že studovaný vzorek je dostatečně vodivý. Pokud tomu tak není, používá se k jeho „pokovení“ příslušným kovem (Au, Pt, Ag) např. napravovací technika. SEM analýza byla provedena na vzorcích RGX1 - RGX6, které byly předem upraveny do kompaktní podoby tablet, které byly lisovány pod tlakem 35 kN.

Ve snaze optimalizovat tento velmi náročný proces předúpravy, který je zásadní operací, jsme se snažili vytvořit velmi tenkou vrstvu povrchu s cílem porovnat možnost

vlivu tloušťky vrstvy na smáčivost a měření. Ačkoliv jsme byli omezeni technickým vybavením – hydraulický lis TRYSTOM H-62, využili jsme zkušenosti kolegů z katedry Analytické chemie UPOL, ovšem ani zde jsme neměli úspěch. Snažili jsme se pomocí pákového lisovacího přístroje (podobný jako H-62), vytvořit tenkou vrstvu na předem upravenou plochu oboustranné lepící pásky do tvaru průměru 1 cm lisované tablety, čímž by došlo k zafixování tenké vrstvy, ovšem všechny naše pokusy byly neúspěšné. S vysokou mírou lepivosti oboustranné lepící pásky a přesně vyhraničeného průměru otvoru lisovacího válečku, klesala pravděpodobnost, že připravíme reprezentativní vzorek tenké vrstvy. Navíc během vyjmutí vylisované tenké vrstvy tablety pokaždé došlo k mechanickému poškození a díky velmi tenké vrstvě v řádech několika mm, mechanické pnutí způsobilo komplexní prasknutí celé vrstvy. Lisování tenkých vrstev práškových materiálů pomocí standardizovaných hydraulických lisů je technicky nemožné.

3.4 DETAILNÍ POSTUP MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

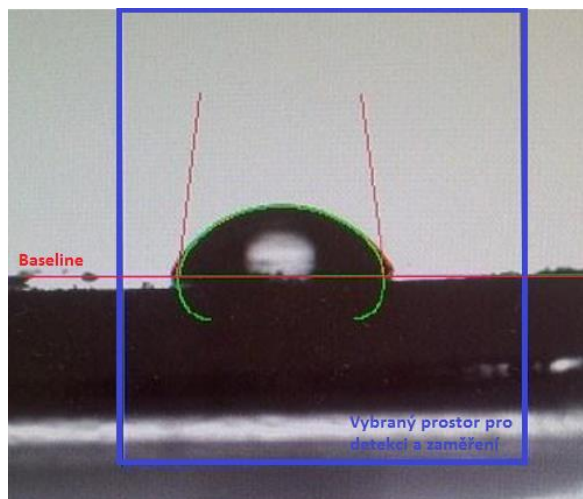
3.4.1 Přístroj DSA30E Krüss

Měření úhlů smáčení použitých standardních kapalin na povrchu vylisovaných tablet probíhalo na přístroji německého výrobce KRÜSS GmbH Hamburg., modelová řada DSA30E. Po vytvoření kompaktních tablet, které byly lisovány pod tlakem 35 kN, byly tablety převedeny na mikroskopické sklíčko, proběhlo zafixování a následně komplexní softwarové nastavení přístroje dle výškových parametrů tablety. Tablety totiž vykazovaly odlišnou výšku i přesto, že navážka výchozí látky v práškové formě byla vždy podobná a pohybovala se kolem 0,8 g. Při manipulaci s takto připravenými tabletami docházelo k částečnému drolení spodních částí tablety a tedy i změnám výšky tablety. Povrch měřených tablet musel vždy vizuálně vykazovat maximálně precizní čistou plochu, neboť jakákoliv nehomogenita (úlomky, výčnělky okrajů), by negativně ovlivňovaly vyhodnocení (zaostření a následné rozpoznání kontaktního úhlu). Tento jev byl eliminován na základě přímé selekce nevyhovujících tablet.

Objektiv přístroje se nacházel přímo naproti světelnému zdroji, aby bylo dostatečně zajištěno osvětlení měřené oblasti. Abychom dobře rozpoznali jednotlivé fáze (pevnou a kapalnou), bylo nutné správně nastavit jas, sytost, kontrast atd. Pokud

tyto parametry byly nastaveny nesprávně, docházelo k chybnému zaměření základní linie (baseline) a následně byly chybně detekovány kontaktní úhly. Tyto úkony předcházely praktickému měření kontaktních úhlů.

Pokud tedy tableta vykazovala čistý povrch, byla zafixována na mikroskopické sklíčko a dávkovacím zařízením (automaticky, softwarově nastaveno) bylo nadávkováno na povrch tablety předem nastavené množství kapaliny (10 μ l). Jakmile kapka dosedla na povrch, došlo ke kontaktu kapalně fáze (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan) s pevnou fází (povrch tablety TiO_2) a vytvořila se kapka. Software automaticky detekoval základní linii a kontaktní úhly (levá a pravá strana - viz Obr. 23).



Obr. 23 Hrana fázového rozhraní a průběh detekce softwarem DSA4.

Výsledky byly shromážděny do adresáře, byly označeny příslušným názvem, který plně korespondoval s typem výchozí práškové formy pro lepší orientaci ve výsledcích.

Uložená data byla následně použita pro výpočet povrchové energie. Pro výpočet povrchové energie bylo užito několik modelů. Byl použit výpočetní model EoS pro každou kapalinu zvlášť (destilovaná voda, ethylenglykol a diiodmethan) a následně pro všechny kapaliny dohromady byl aplikován výpočetní model OWRK. Manuál softwaru DSA4 doporučoval u výpočetního modelu OWRK změřit minimálně dvě kapaliny, přičemž jsme znali hodnotu povrchové energie a příslušných složek (polární, disperzní popřípadě acidobazické). Dvojice kapalin by měla mít co nejvíce rozdílnou polaritu, což použité kapaliny splnily. Čím více kapalin využijeme pro výpočet, tím spolehlivější

výsledky dostaneme. Výše popsany výpočetní model OWRK jsme následně porovnali s výpočetním modelem WU. Dále jsme doplnili výsledky získané výpočtem dvojic kapalin (destilovaná voda-dijodmethan a ethylenglykol-dijodmethan) podle OWRK teorie pro přímé srovnání polární a nepolární složky celkové povrchové energie. Detailní výsledky výše uvedených kombinací a forem, jsou uvedeny v kapitole 4. Výsledky a diskuze.

SFE Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

Zisman

Fowkes

Wu

Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

Schultz-1

Schultz-2

Extended Fowkes

Acid-Base Theory

Metoda	Minimální počet kapalin
Equation of State (EOS)	1
Wu	2 with pol/disp. data
Ow/We/Ra/Kae	2 with pol/disp. data

Obr. 24 Softwarové možnosti při výpočtu povrchové energie s příslušným popisem vybraných metod a doporučených množství kapalin pro jednotlivé výpočetní modely k výpočtu celkové povrchové energie, převzato a upraveno z [58].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY

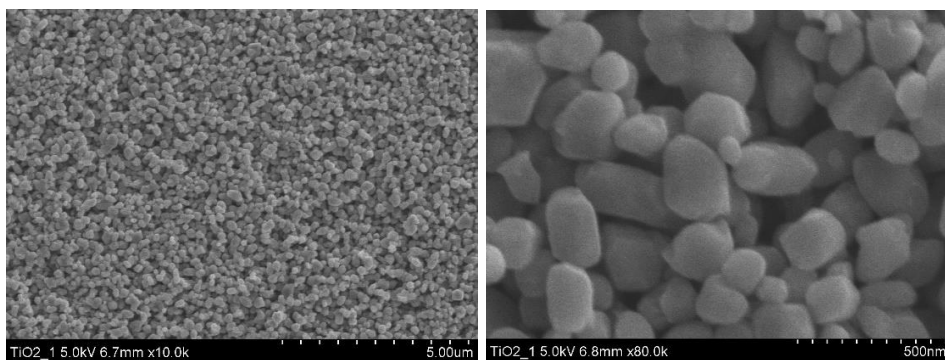
Základní obrázek o stavu povrchu vylisovaných tablet poskytla skenovací elektronová mikroskopie SEM. Specifická modifikace měřeného práškového pigmentu byla provedena přímo pracovníky firmy Precheza a.s., pomocí silikonové emulze Pragokor (60 %) v následujícím přehledu poměru silikonové emulze a pigmentu (udáno v hm. %) : RGX1 - bez silikonové emulze; RGX2 - 0,3; RGX3 - 0,6; RGX4 - 0,9; RGX5 - 1,2; RGX6 - 1,5. Výchozí materiál TiO_2 se nacházel v práškové formě, která byla převedena procesem lisování do kompaktní podoby tablet. Průměrná navážka na lisovanou tabletu se pohybovala kolem 0,8 g, přičemž vznikla tableta o tloušťce přibližně 0,6 cm a průměru 1 cm.



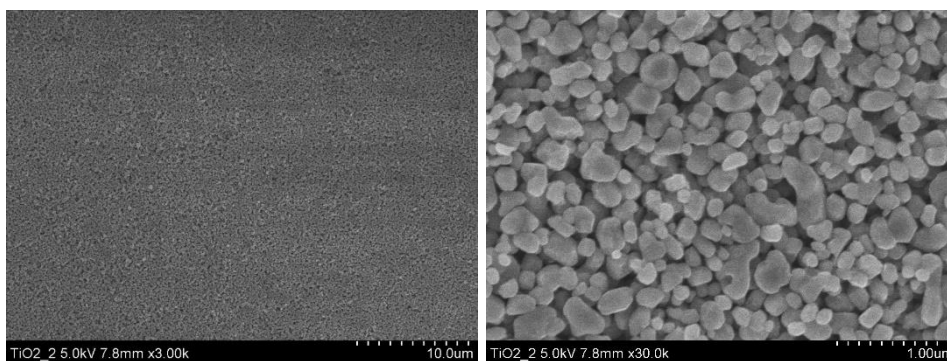
Obr. 25 Vylisovaná kompaktní tableta TiO_2 připravená pro měření kontaktního úhlu.

4.1.1 SEM – skenovací elektronová mikroskopie

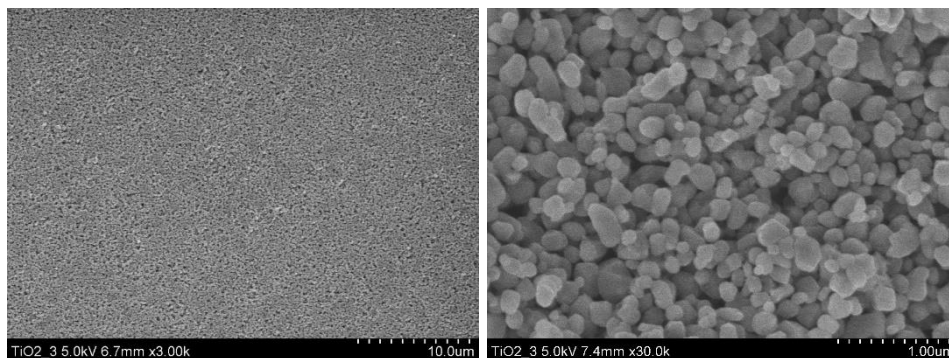
Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie podávají detailní obraz povrchu tablety vylisované z jednotlivých studovaných vzorků TiO_2 . Níže jsou uvedené jednotlivé vzorky od RGX1 o kterém víme, že vykazuje hydrofilní charakter chování až po vzorek RGX6, který je díky povrchové úpravě silikonovou emulzí hydrofobní.

RGX1 – hydrofilní charakter chování (bez přídavku silikonové emulze)

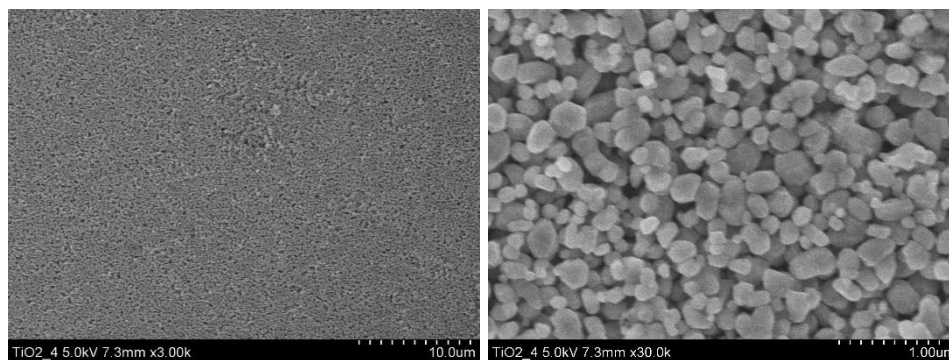
Obr. 26 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX1, který vykazuje hydrofilní charakter chování, vlevo při zvětšení 10 000 krát, vpravo při zvětšení 80 000 krát, kde detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

RGX2 – (s přídavkem silikonové emulze 0,3 hm.%)

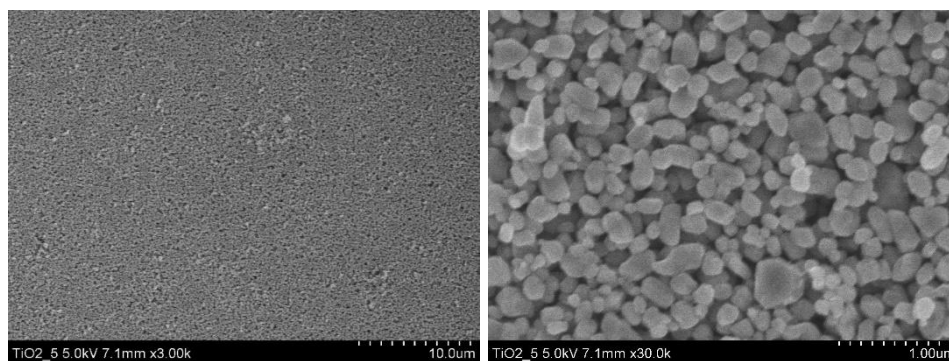
Obr. 27 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX2, který vykazuje hydrofilní charakter chování, vlevo při zvětšení 3 000 krát, vpravo při zvětšení 30 000 krát, kde detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

RGX3 (s přídavkem silikonové emulze 0,6 hm.%)

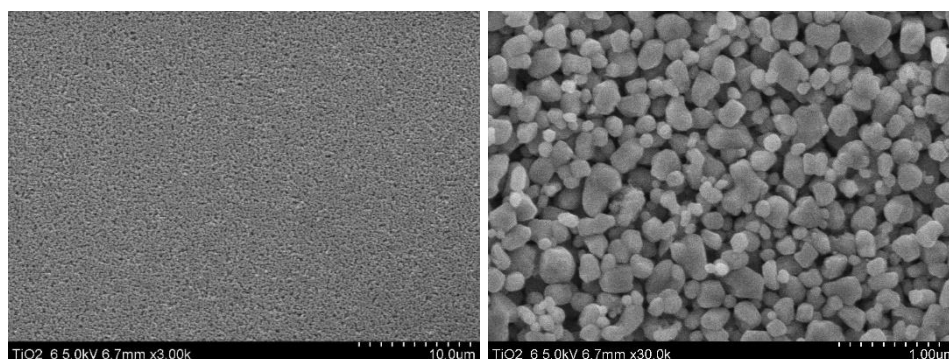
Obr. 28 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX3, který vykazuje hydrofilní charakter chování, vlevo při zvětšení 3 000 krát, vpravo při zvětšení 30 000 krát, kde stále detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

RGX4 (s přidavkem silikonové emulze 0,9 hm.%)

Obr. 29 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX3, který vykazuje hydrofilní charakter chování, vlevo při zvětšení 3 000 krát, vpravo při zvětšení 30 000 krát, kde stále detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

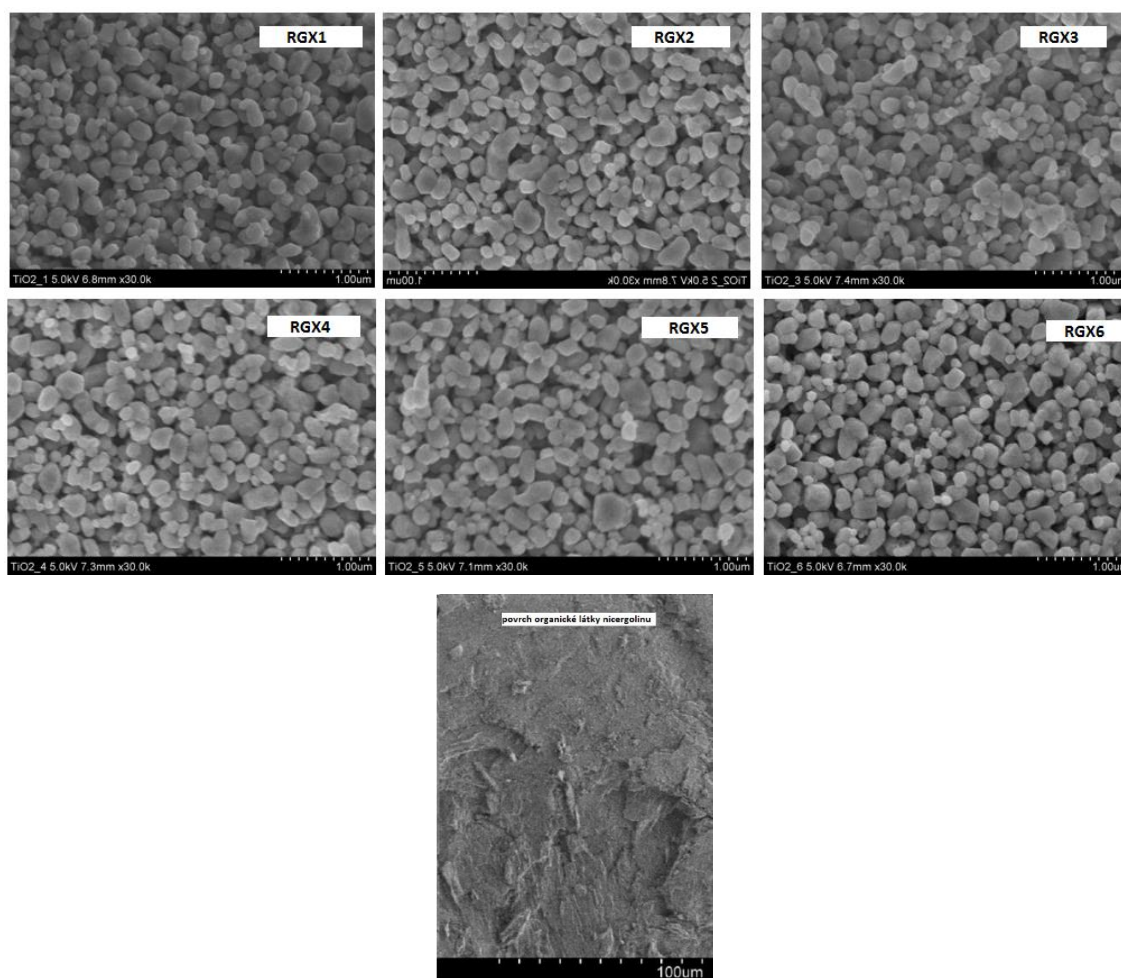
RGX5 (s přidavkem silikonové emulze 1,2hm.%)

Obr. 30 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX3, který vykazuje lehce hydrofobní charakter chování, vlevo při zvětšení 3 000 krát, vpravo při zvětšení 30 000 krát, kde stále detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

RGX6 (s přidavkem silikonové emulze 1,5 hm.%)

Obr. 31 SEM snímky struktury povrchu tablety vylisované ze vzorku RGX3, který vykazuje silně hydrofobní charakter chování, vlevo při zvětšení 3 000 krát, vpravo při zvětšení 30 000 krát, kde stále detailně pozorujeme vysokou míru pórovitosti povrchu po procesu lisování.

Přehledné srovnání topologie povrchů vzorků RGX1 - RGX6 s API

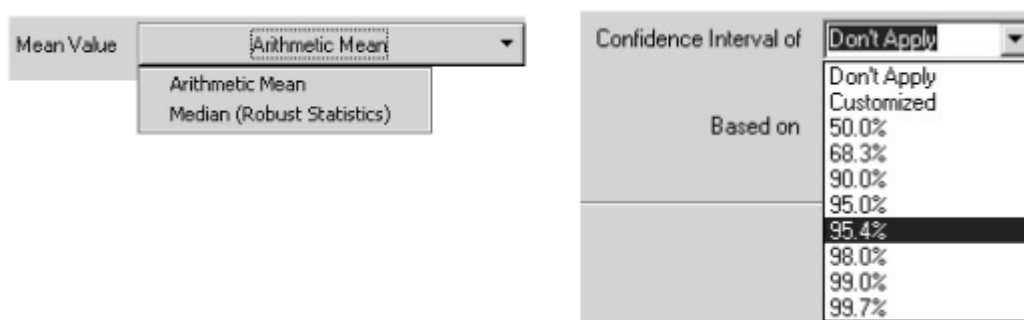


Obr. 32 Výše uvedený obrázek ukazuje srovnání snímků SEM vzorků RGX1 - RGX6 v přímém srovnání s výsledkem povrchové struktury API, která byla studována v diplomové práci Bc. Barbory Prudilové – Studium povrchové energie tuhých látek, katedry Fyzikální chemie UPOL, 2015. Výše uvedené vzorky jsou zobrazeny při zvětšení 30 000 krát.

Detailním prozkoumáním výše uvedených snímků, lze konstatovat, že povrch je nekompatní a nehomogenní. Studovaná forma TiO_2 (kalcinát s modifikací rutil a příslušnou organickou modifikací povrchu do koncentrace 1,5 hm.% silikonové emulze) vykazuje typický tvar viditelný na SEM snímcích. Vysoká pórovitost materiálu způsobuje značnou míru odchylek, vzniklých při měření smáčivosti (měření kontaktního úhlu), což do jisté míry stěžuje celkovou reprodukovatelnost výsledků při měření povrchové energie. Lisovací tlak byl nastaven na hodnotu 35 kN. Soubor vzorků nevykazuje prakticky žádnou změnu ve struktuře se zvyšujícím se hmotnostním procentem silikonové emulze.

4.2 VÝSLEDNÉ HODNOTY POVRCHOVÉ ENERGIE

Výpočet hodnot povrchové energie byl proveden na vzorcích RGX1 - RGX6 (specificky modifikovaný práškový materiál TiO_2 – kalcinát s modifikací rutil a příslušnou organickou povrchovou úpravou pomocí silikonové emulze Pragokor (60 %) do maximální koncentrace 1,5 hm.%), lisovaný do kompaktnější formy – tablet. Povrchová energie byla měřena pomocí metody DSA (metoda přisedlé kapky), přičemž jednotlivé skupiny měření byly specificky filtrovány použitím jednoduchého statistického nástroje, který byl součástí softwaru DSA4. Pro výpočet byl využit Median (robustní statistický nástroj) z jednotlivých měření. Pro výpočet byl využit interval spolehlivosti 95,0 %. Podmínkou bylo získání nejméně 10 měření z každého vzorku.



Obr. 33 Popisuje možnost statistického nástroje, který je součástí softwaru pro výpočet povrchové energie DSA4.

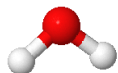
Hodnoty povrchové energie byly samostatně počítány pro jednotlivé kapaliny (voda, ethylenglykol a diiodmethan) pomocí výpočetního modelu EoS. Výpočet celkové povrchové energie byl spočítán na základě kontaktních úhlů, které byly naměřeny a jsou detailně představeny v následující kapitole 4.2.1 Kontaktní úhly měřených kapalin.

4.2.1 Kontaktní úhly měřených kapalin

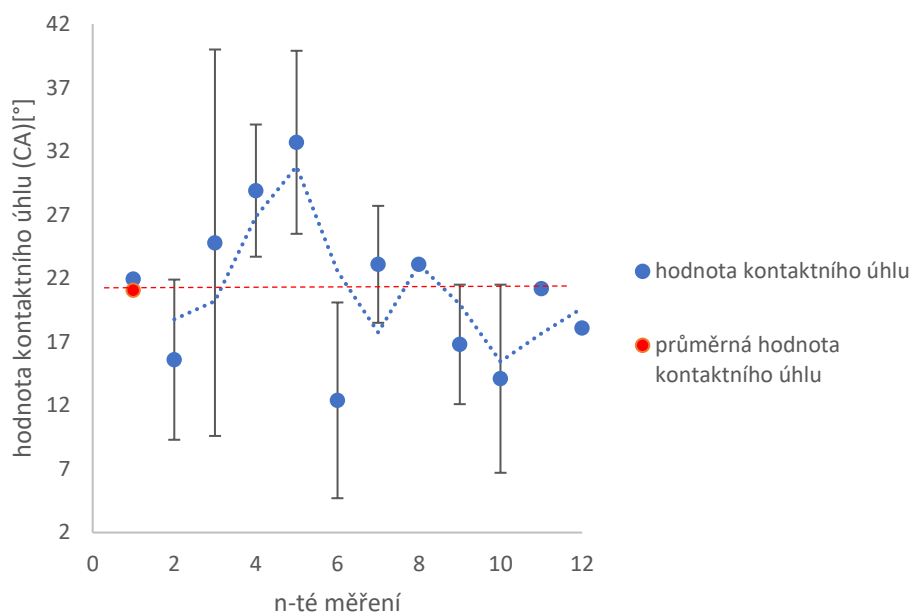
Kontaktní úhly byly měřeny pro každou kapalinu zvlášť a jsou představeny v příslušných grafech. V grafu lze najít jednotlivé hodnoty kontaktních úhlů (modrý bod) s vypočtenou průměrnou hodnotou kontaktního úhlu (červený bod). Body jsou proloženy spojnici trendu – mechanické vyhlazení pomocí klouzavého průměru (2 perioda klouzavého průměru (hodnota kontaktního úhlu)). Rovněž jsou u jednotlivých bodů zachyceny i vypočtené odchylky. Pokud bod nemá odchylku, znamená to, že

odchylka je rovna nule, a odchylka tímto není zobrazena. Míra odchylek plně koresponduje s topologií povrchu, který vykazuje silně pórovitou strukturu, která je nekompaktní.

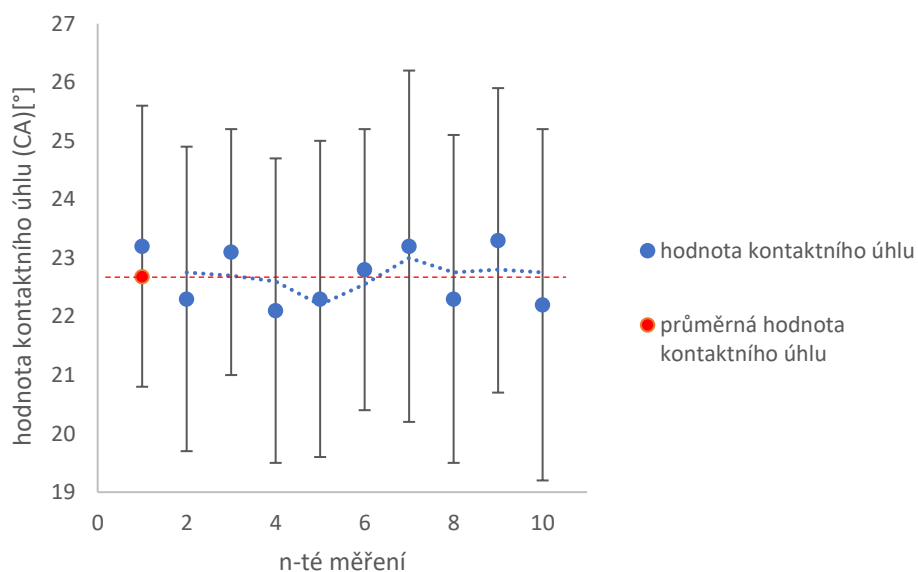
Destilovaná voda



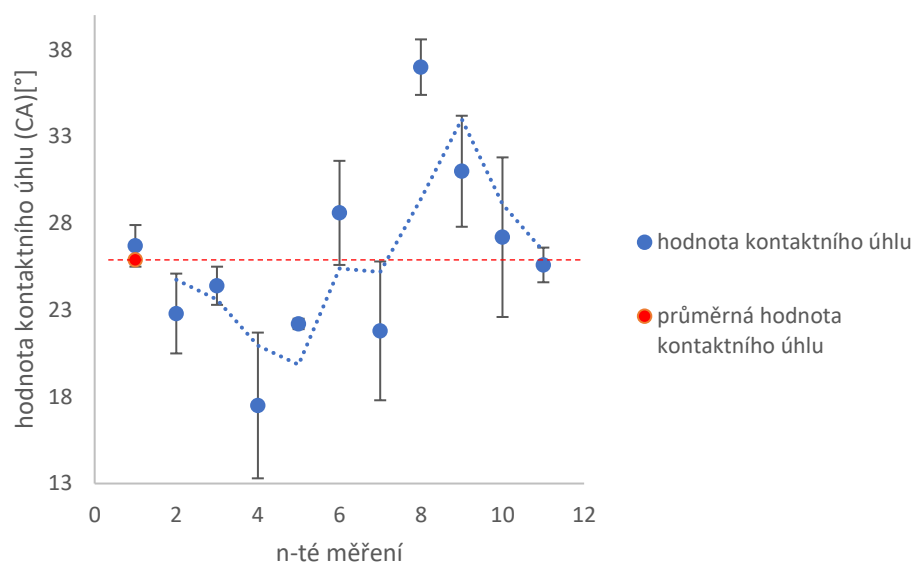
Obr. č. 34 Prostorová vizualizace molekuly vody, převzato a upraveno z [59].



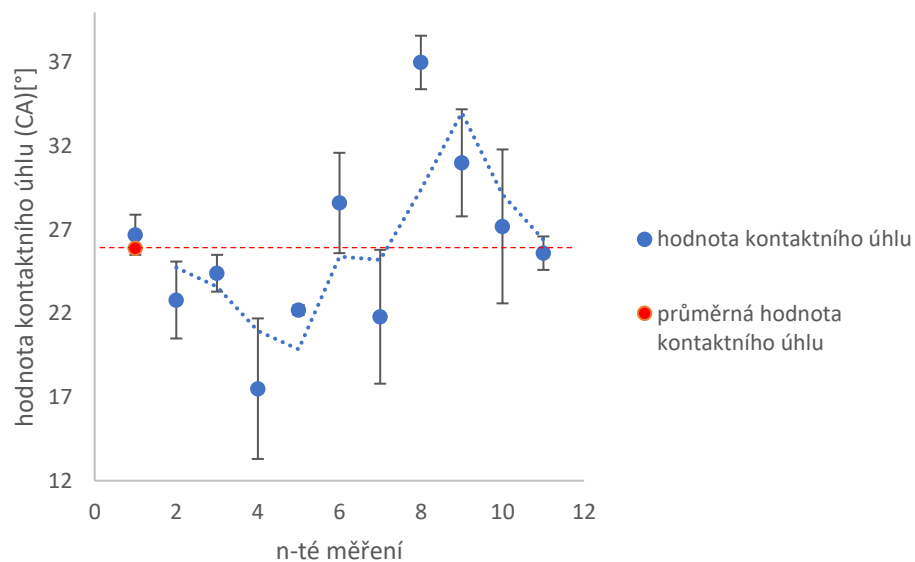
Obr. 35 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX1 - destilovaná voda.



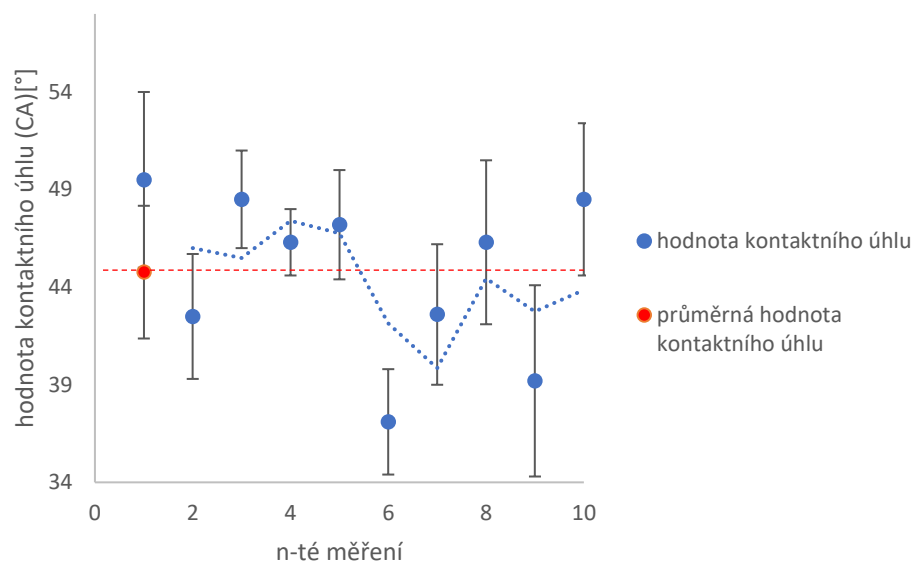
Obr. 36 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX2 - destilovaná voda.



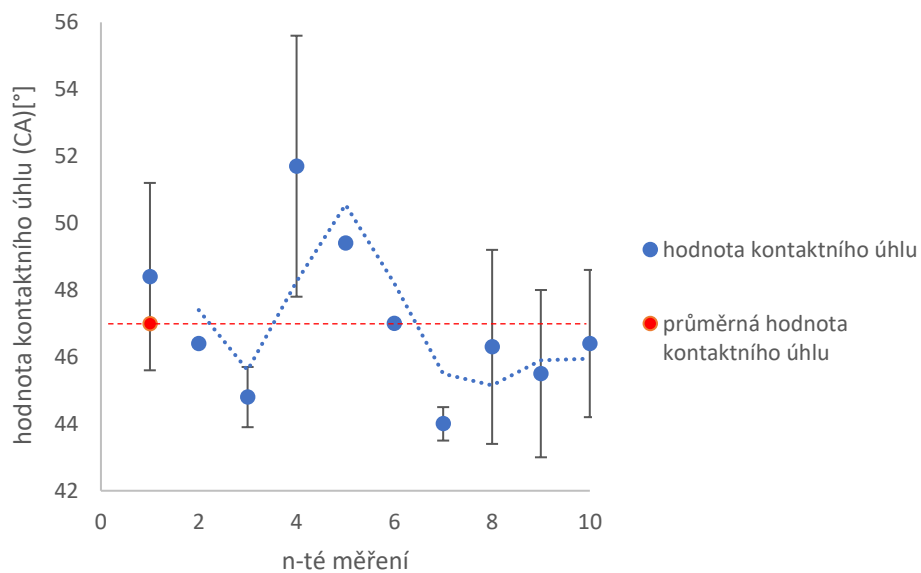
Obr. 37 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX3 - destilovaná voda.



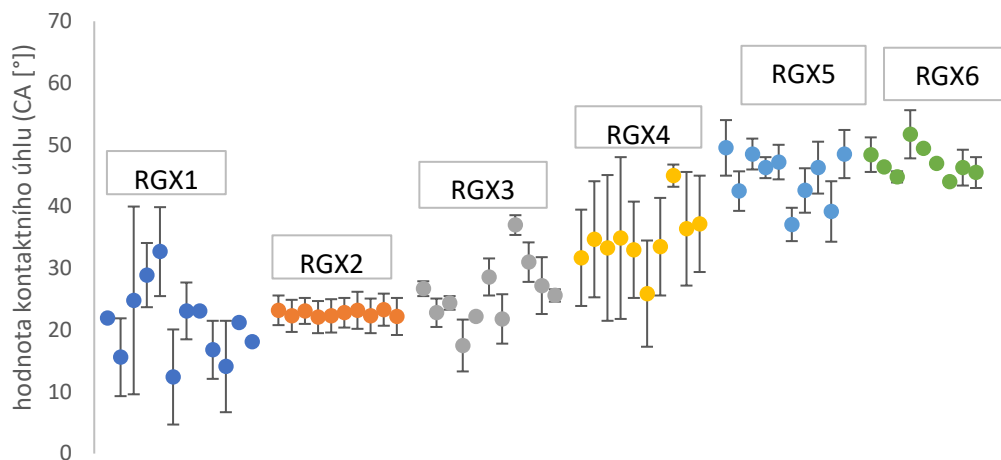
Obr. 38 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX4 - destilovaná voda.



Obr. 39 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX5 - destilovaná voda.

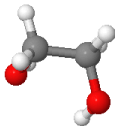


Obr. 40 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX6 - destilovaná voda.

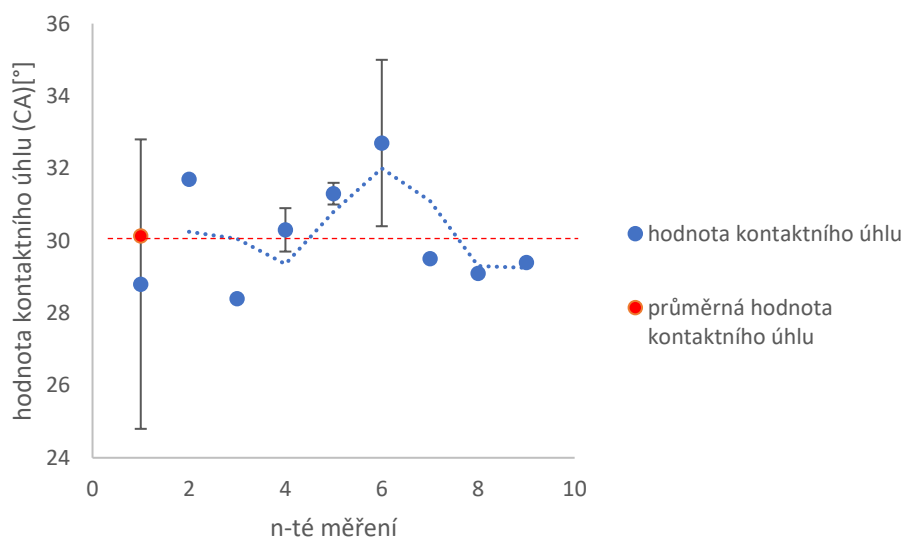


Obr. 41 Popisuje detailně distribuci kontaktních úhlů jednotlivých vzorků RGX1 - RGX6 v jednom přehledném grafu, kde je patrná rostoucí závislost hodnoty kontaktního úhlu na rostoucím hmotnostním procentu silikonové emulze ve vzorcích. RGX1-bez přídavku silikonové emulze-hydrofilní charakter až po vzorek RGX6 - 1,5 hm. % silikonové emulze - hydrofobní charakter.

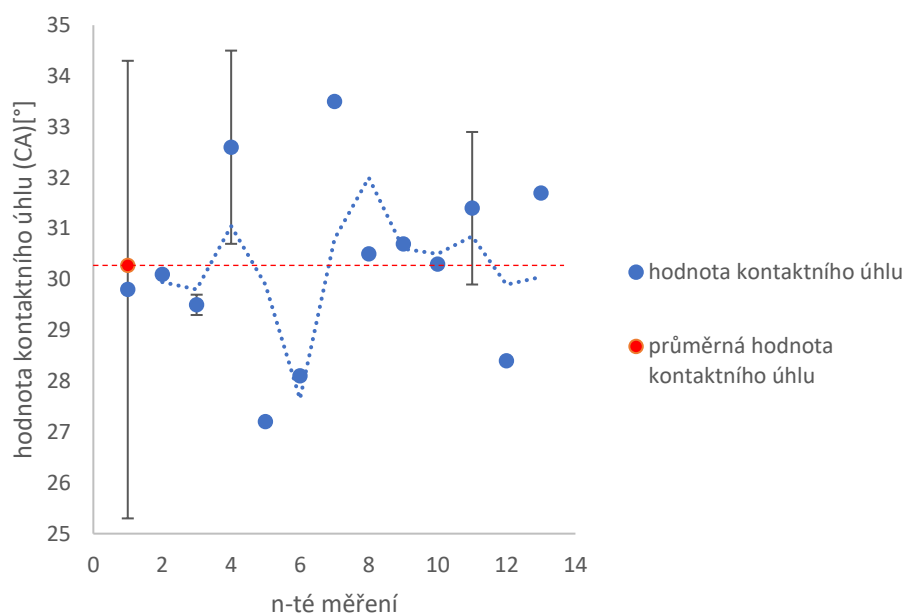
Ethylenglykol



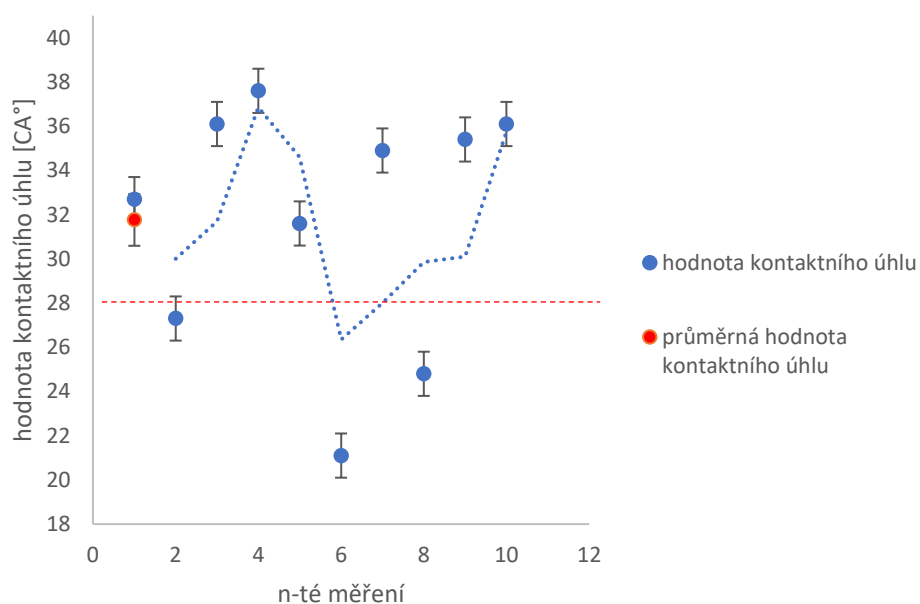
Obr. 42 Prostorová vizualizace molekuly ethylenglykolu, převzato a upraveno z [59]



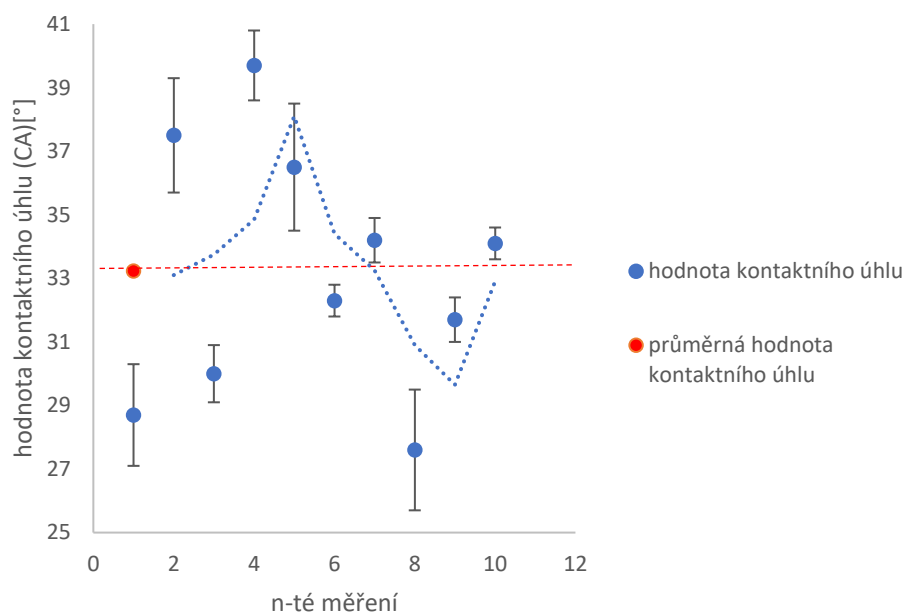
Obr. 43 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX1 – ethylenglykol.



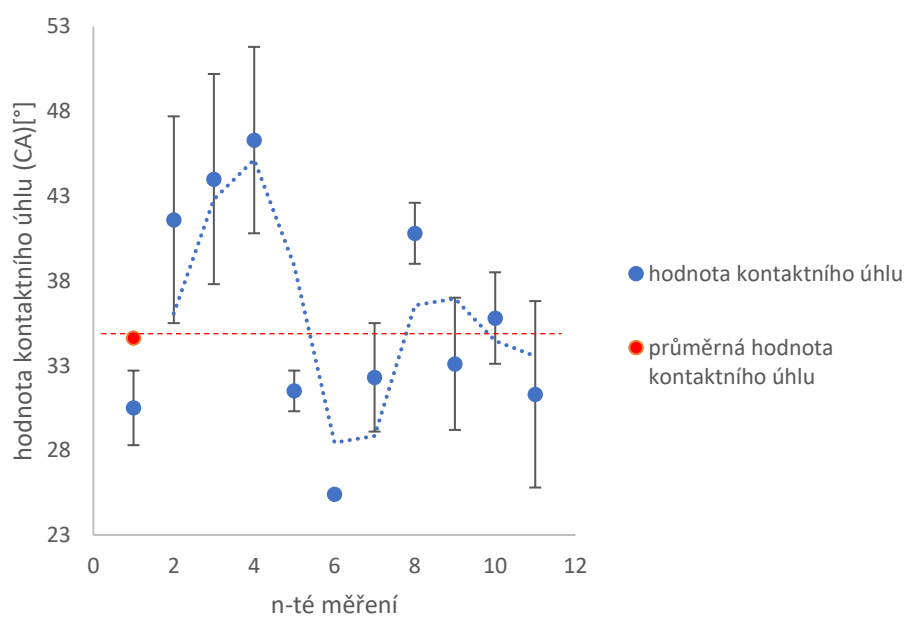
Obr. 44 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX2 – ethylenglykol.



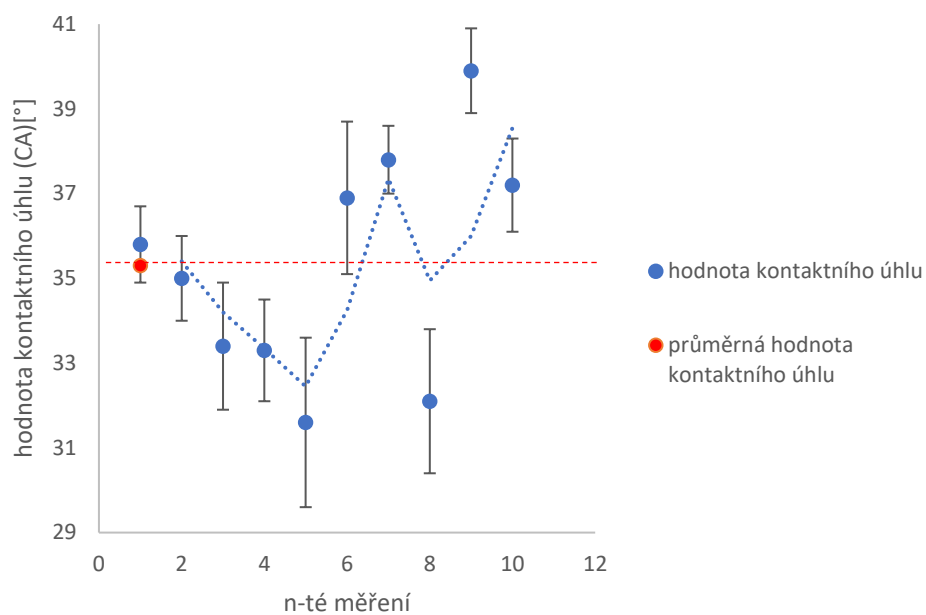
Obr. 45 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX3 – ethylenglykol.



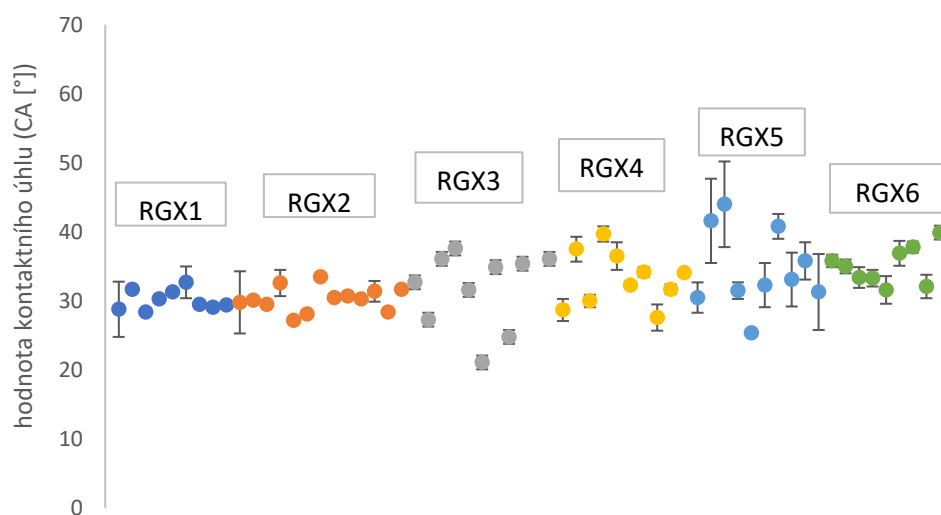
Obr. 46 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX4 – ethylenglykol.



Obr. 47 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX5 – ethylenglykol.

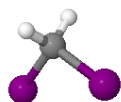


Obr. 48 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX6 – ethylenglykol

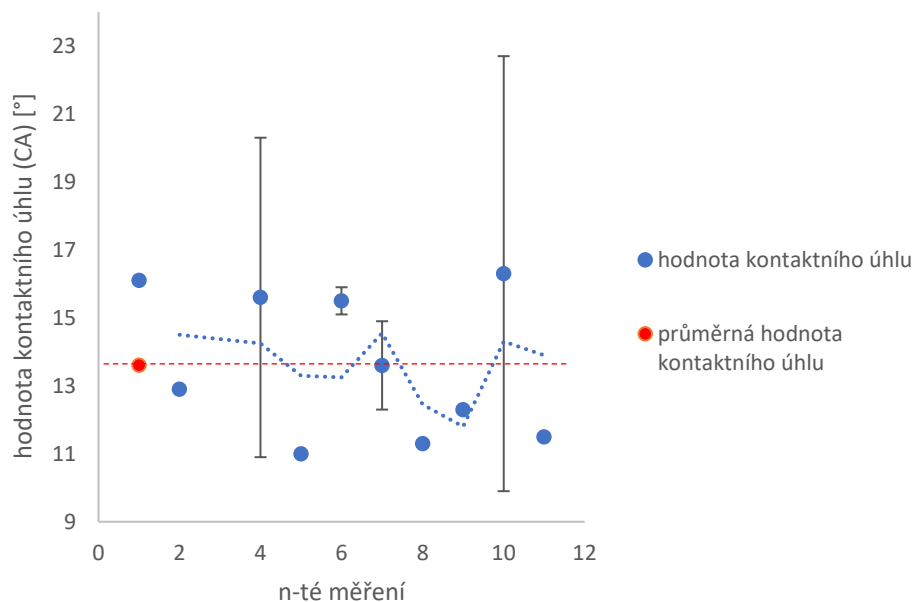


Obr. 49 Popisuje detailně distribuci kontaktních úhlů jednotlivých vzorků RGX1 - RGX6 v jednom přehledném grafu. Z grafu je patrná jen mírná změna (nárůst) kontaktního úhlu s rostoucí hydrofobicitou měřeného pigmentu.

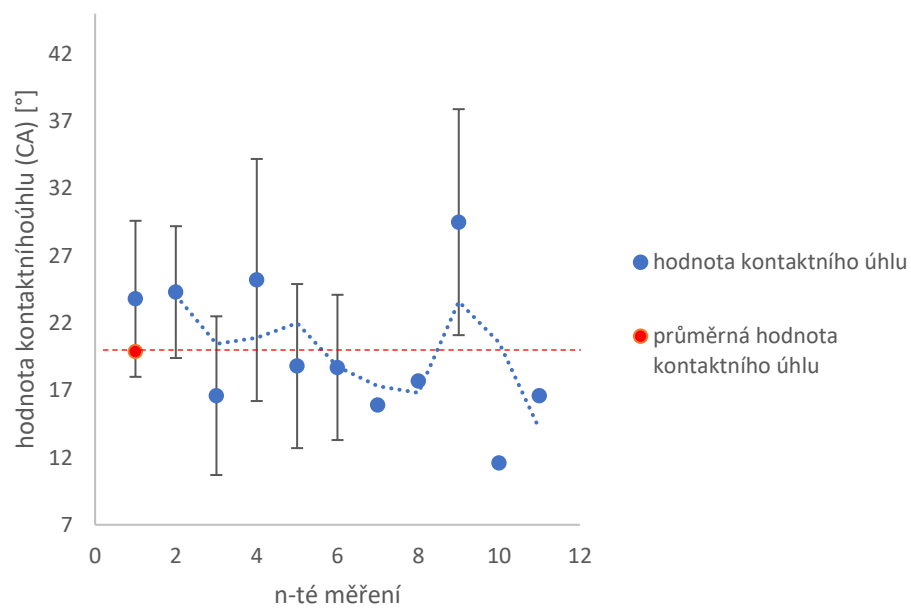
Dijodmethan



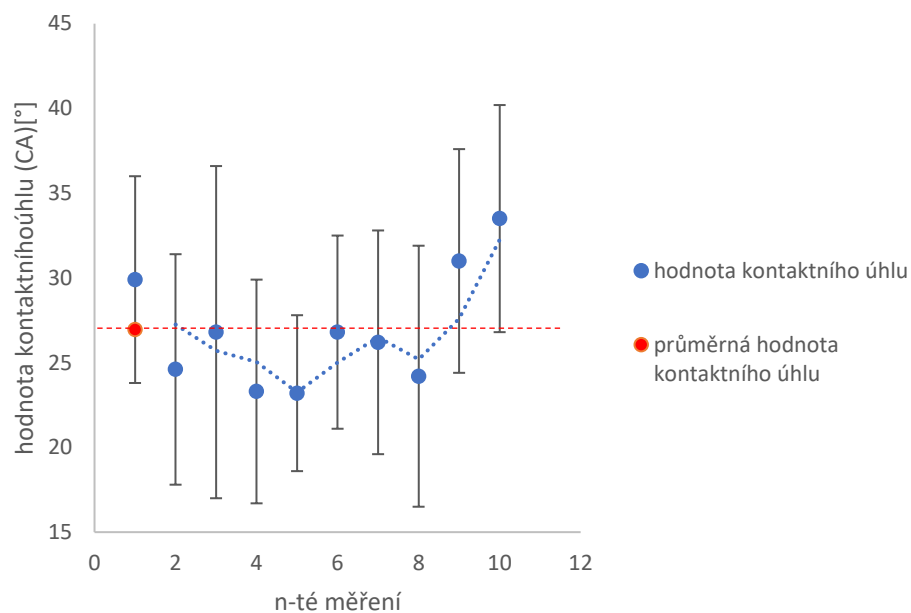
Obr. 50 Prostorová vizualizace molekuly diiodmethanu, převzato a upraveno z [59].



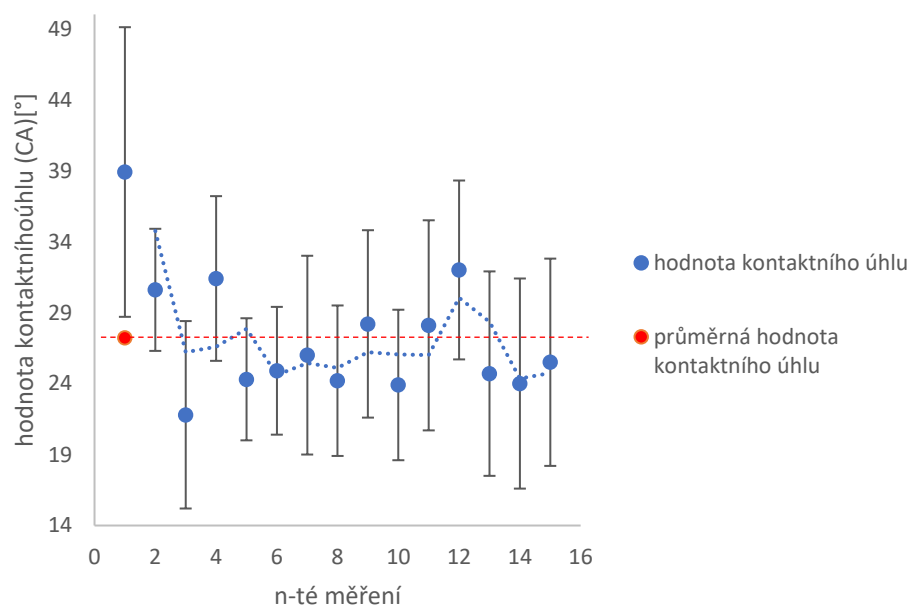
Obr. 51 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX1 – diiodmethan.



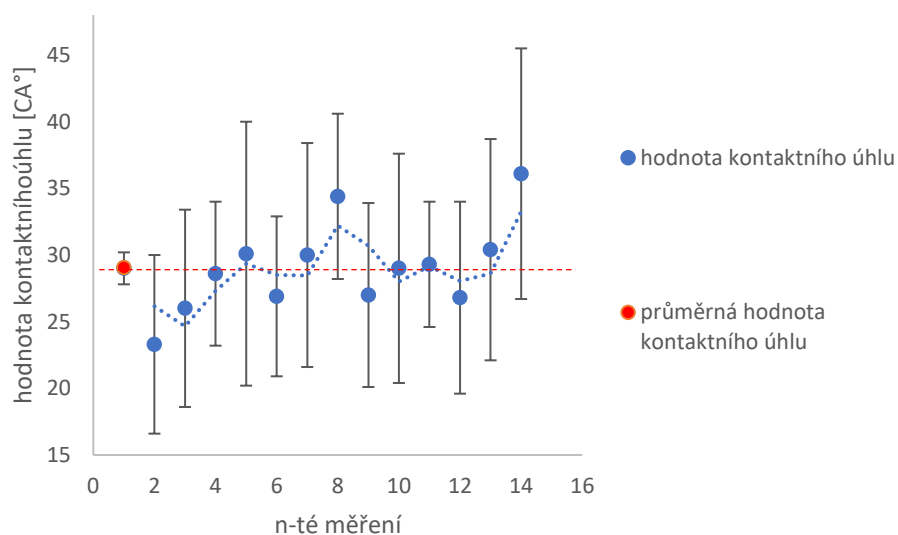
Obr. 52 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX2 – diiodmethan.



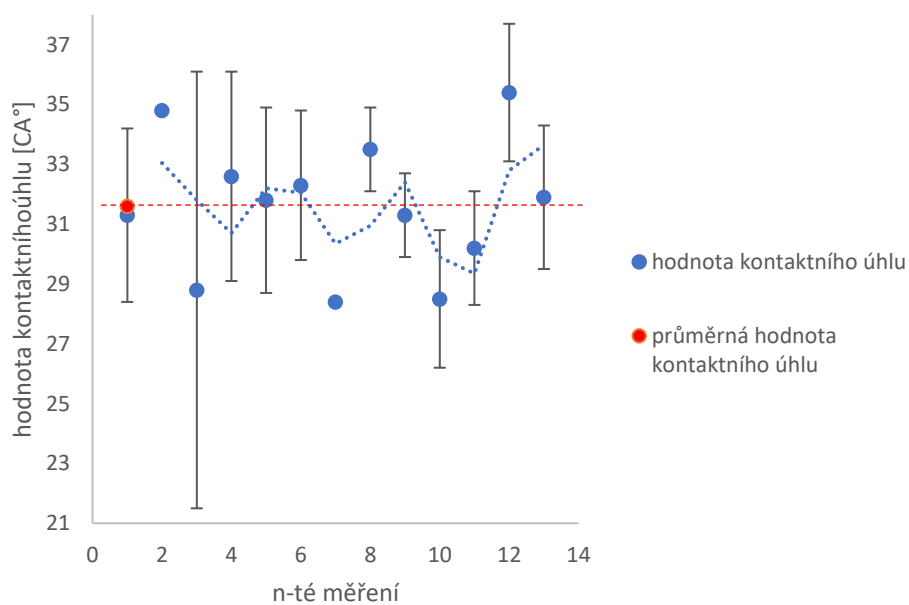
Obr. 53 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX3 – diiodmethan.



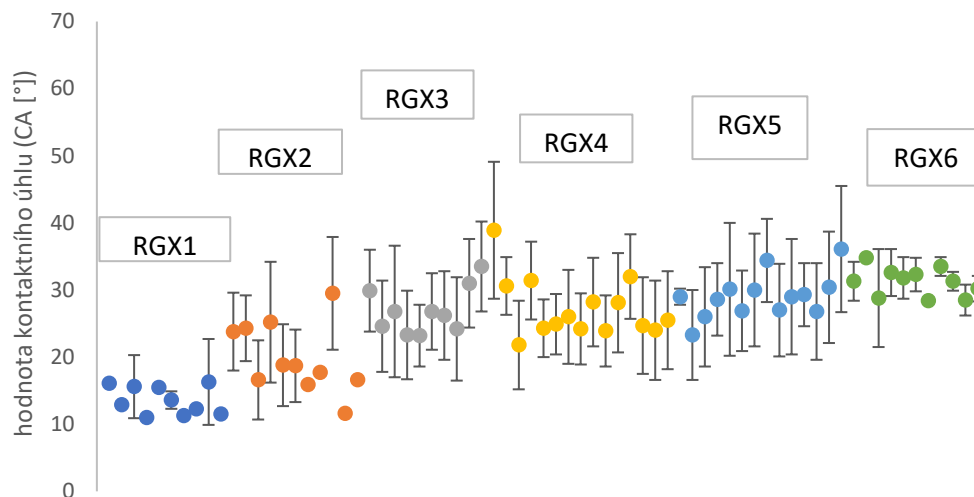
Obr. 54 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX4 – diiodmethan.



Obr. 55 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX5 – diiodmethan.



Obr. 56 Výběr hodnot kontaktních úhlů ze vzorku RGX6 – diiodmethan.

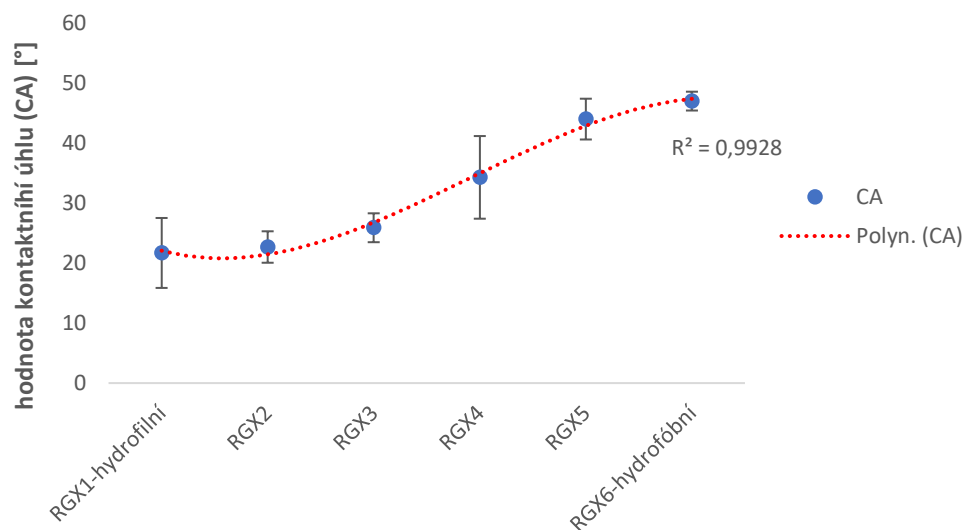


Obr. 57 Popisuje detailně distribuci kontaktních úhlů jednotlivých vzorků RGX1 - RGX6 v jednom přehledném grafu. Z grafu je patrná rostoucí závislost hodnoty kontaktního úhlu na specificky modifikovaném vzorku RGX1 - silně hydrofilní až RGX6 - hydrofobní charakter.

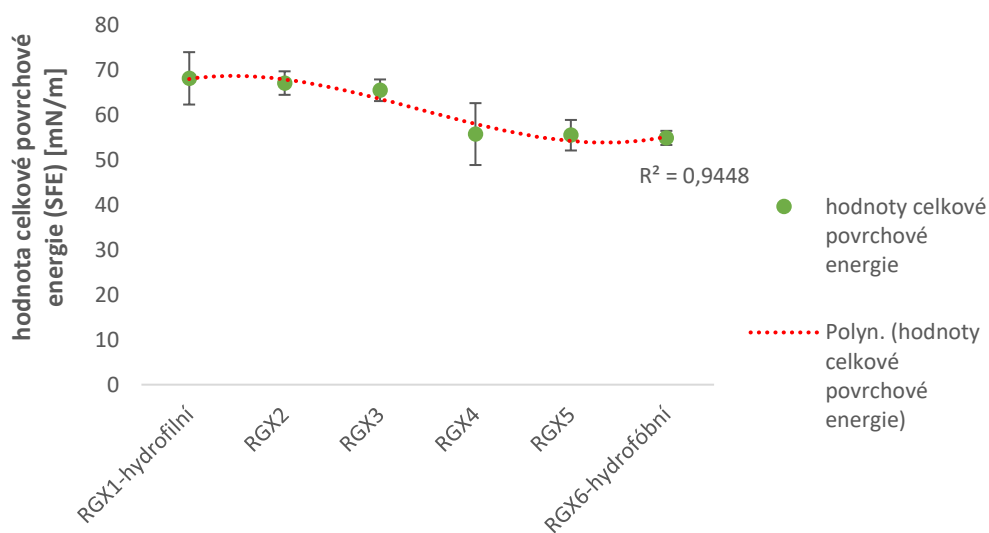
4.2.2 Celková povrchová energie měřených kapalin

Výpočet celkové povrchové energie vycházející z naměřených hodnot kontaktních úhlů byl primárně proveden pomocí výpočetního modelu EoS. Takto byly stanoveny příslušné hodnoty celkové povrchové energie studovaných práškových materiálů získané na základě kontaktních úhlů naměřených pro jednotlivé testovací kapaliny (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan). Výsledky jsou graficky znázorněny v příslušných grafech, kde nalezneme kompletní sérii testovaných vzorků RGX1 - RGX6 s příslušnými hodnotami průměrné hodnoty kontaktních úhlů z jednotlivých měření a následně graf jednotlivých hodnot vypočtené celkové povrchové energie z hodnot kontaktních úhlů. Závislost je proložena trendem polynomicke funkce s mocninou 3.

Destilovaná voda

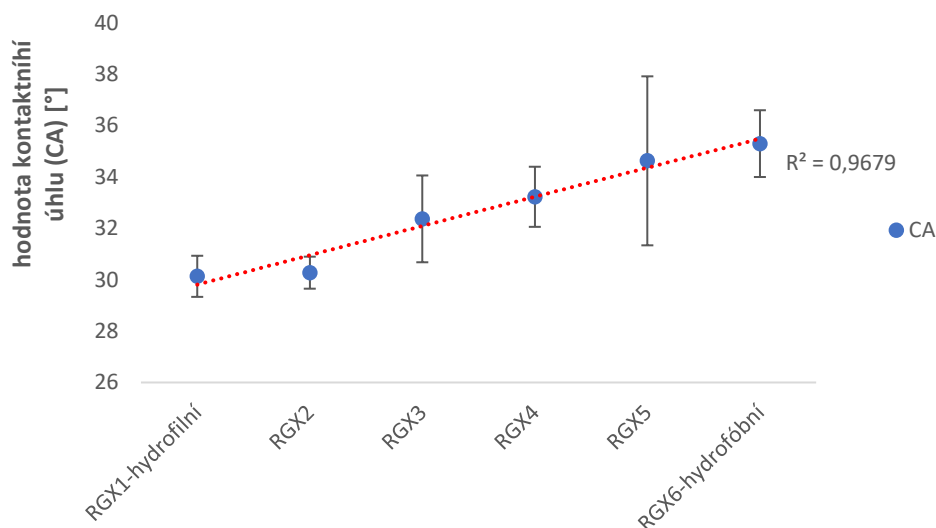


Obr. 58 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6 a jejich průměrné hodnoty kontaktních úhlů CA [°] naměřených pro vodu, vykazující rostoucí trend, neboť čím vyšší hm.% přídavek silikonové emulze, tím horší smáčivost. Spojnice trendu byla použita polynomičká funkce se stupněm 3, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot.

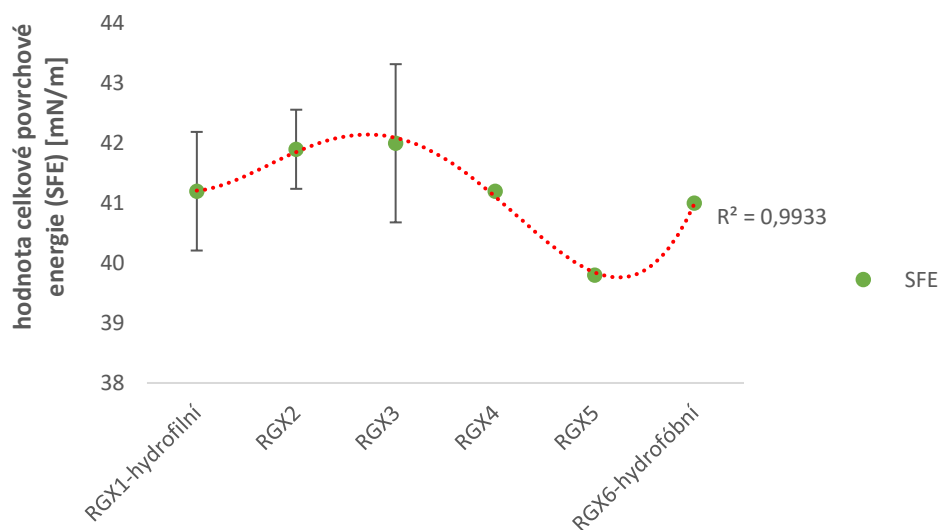


Obr. 59 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6, kde vypočtené hodnoty povrchové energie pomocí modelu EoS vykazují klesající trend limitující do určité hodnoty. Spojnice trendu byla použita polynomičká funkce se stupněm 3, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot.

Ethylenglykol

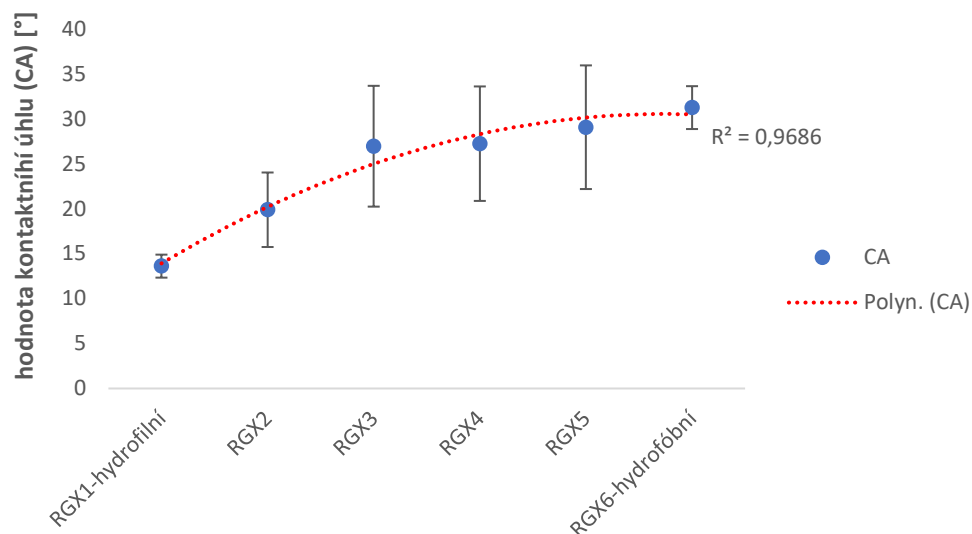


Obr. 60 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6 a jejich průměrné hodnoty kontaktních úhlů CA [°] naměřených pro ethylenglykol, vykazující rostoucí trend, neboť čím vyšší hm.% přidavek silikonové emulze, tím horší smáčivost. Spojnice trendu byla použita polynomická funkce se stupněm 2, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot.

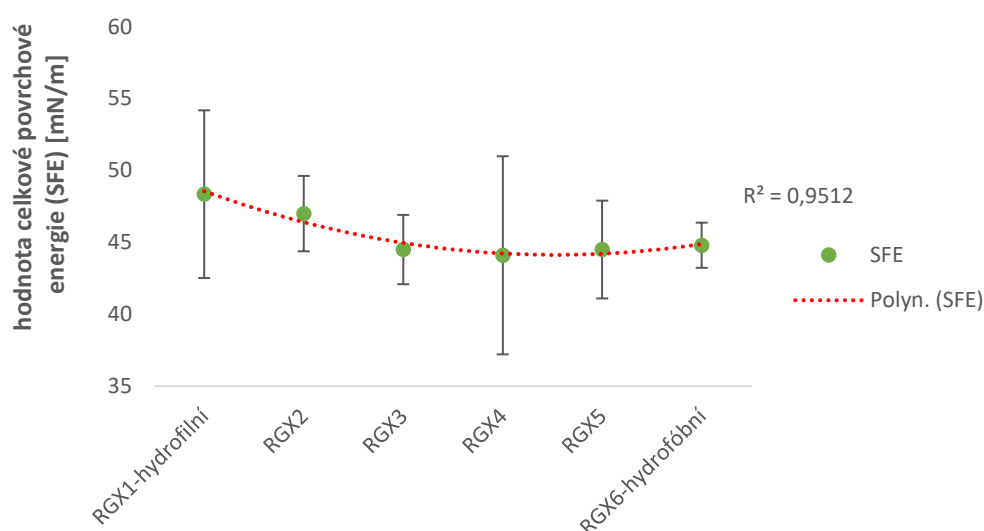


Obr. 61 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6, kde vypočtené hodnoty povrchové energie pomocí modelu EoS vykazující silně nelineární trend. Spojnice trendu byla použita polynomická funkce se stupněm 4, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot. Hodnota spolehlivosti se tímto pohybovala na hodnotě 0,9933

Dijodmethan

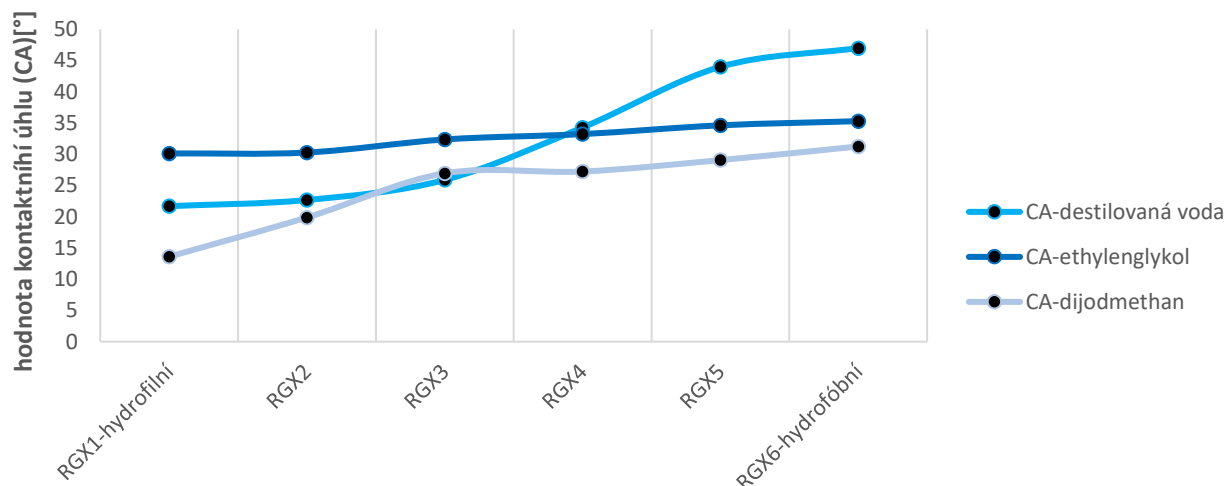


Obr. 62 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6 a jejich průměrné hodnoty kontaktních úhlů CA [°] naměřených pro diiodmethan, vykazující rostoucí trend, neboť čím vyšší hm.% přídavek silikonové emulze, tím horší smáčivost. Spojnice trendu byla použita polynomičká funkce se stupněm 2, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot.



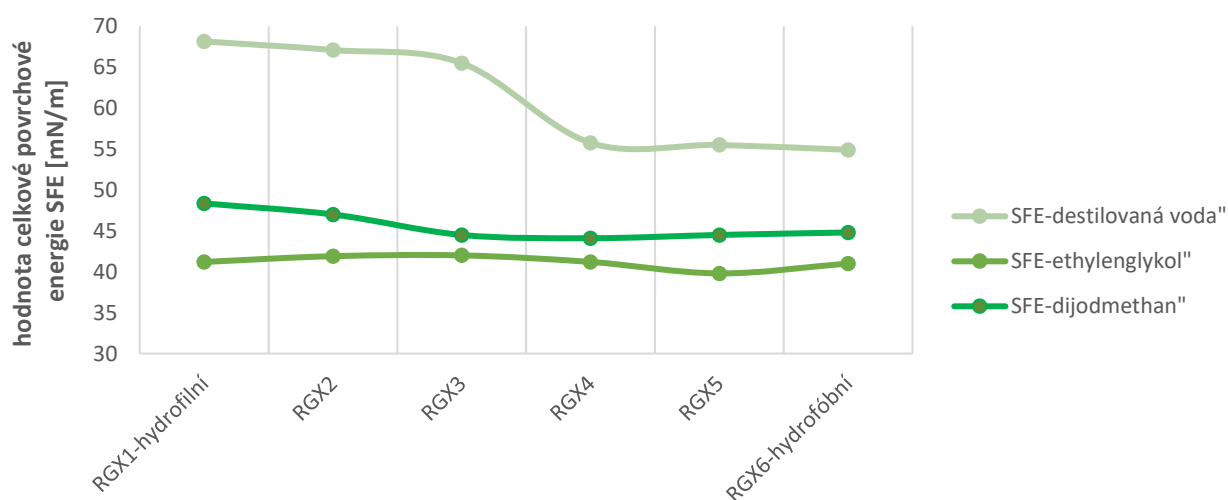
Obr. 63 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6, kde vypočtené hodnoty povrchové energie pomocí modelu EoS vykazující klesající trend (RGX1 - RGX3), procházející minimem (RGX4) s následně mírně rostoucím trendem (RGX5, RGX6). Spojnice trendu byla použita polynomičká funkce se stupněm 2, která nejlépe korelovala s příslušným spektrem hodnot. Hodnota spolehlivosti se tímto pohybovala na hodnotě 0,9512.

Přehledné shrnutí naměřených kontaktních úhlů pro jednotlivé kapaliny a spočtených povrchových energií dle modelu EoS



Obr. 64 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6 a jejich příslušné hodnoty kontaktních úhlů (CA) [°] testovaných kapalin (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan).

Z výše uvedeného srovnání hodnot kontaktního úhlu vyplývá, že nejlépe smáčí povrch diiodmethan a následně destilovaná voda, která dobře smáčí povrch s žádným/minimálním hm.% silikonové emulze, který je obsažen ve vzorku RGX1 (žádný přídavek) a RGX2 (0,3 hm.% silikonové emulze). Čím vyšší hm.% silikonové emulze ve vzorku, tím nastává horší smáčivost, což ovšem může mít pozitivní vliv na lepší interakce práškového pigmentu, např. s nepolárními látkami (polymery pro výrobu specifických fólií).



Obr. 65 Popisuje závislost vypočítaných hodnot celkové povrchové energie pomocí výpočetního modelu EoS pro jednotlivé kapaliny (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan)

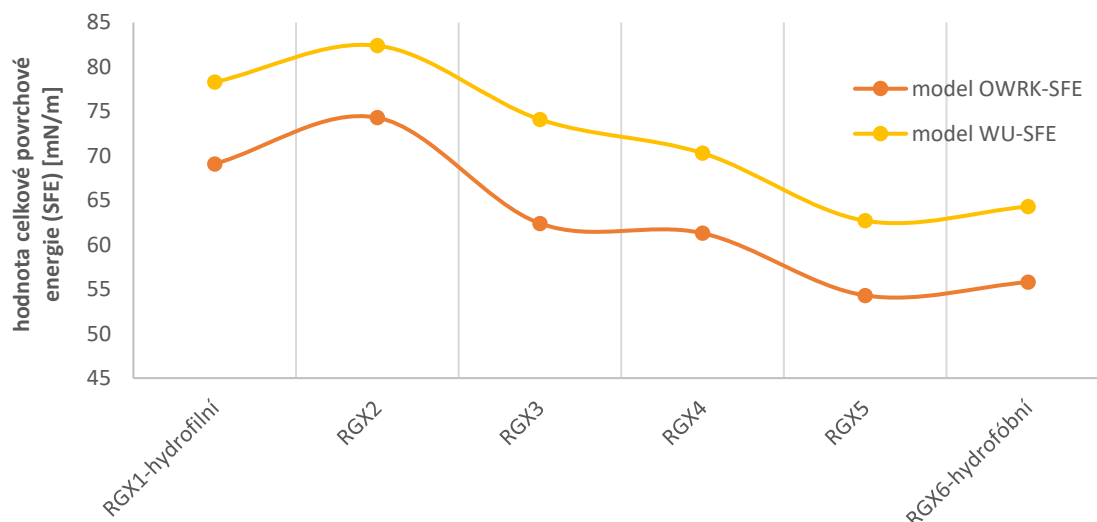
Trendy spočtených povrchových energií podle modelu EoS pro jednotlivé standardní kapaliny a pro jednotlivé vzorky TiO₂ pigmentu (RGX1 - RGX6) lze pospat následovně:

Destilovaná voda (polární kapalina s vysokou povrchovou energií) vykazuje polynomicky rostoucí trend hodnot kontaktních úhlů s rostoucím množstvím silikonové disperze použité pro povrchovou úpravu, přičemž hodnoty celkové povrchové energie vykazují oproti tomu klesající trend, limitující do určité hodnoty. Výše popsané chování je plně v souladu s tím, že vzorek RGX1 je silně hydrofilní a míra hydrofobizace roste exponenciálně, až do svého maxima u vzorku RGX6. Na základě vyváženosti kyselé a bazické složky, je schopna destilovaná voda korelovat s hodnotami povrchové energie příslušně modifikovaných vzorků a proto lze její chování označit za ideální.

Ethylenglykol (méně polární než voda, střední hodnota povrchové energie) v hodnotách velikostí kontaktních úhlů nevykazuje prakticky žádný významný trend. Detailní analýzou jednotlivých hodnot kontaktních úhlů, můžeme hovořit o lehce progresivním (rostoucím) trendu. Hodnoty celkové povrchové energie lehce rostou z hodnoty u vzorku RGX1 (41,20 mN·m⁻¹), kde dále procházejí maximem RGX3 (42,00 mN·m⁻¹) a poté klesají do hodnoty (39,80 mN·m⁻¹) u vzorku RGX5. Výše popsané chování je velmi neobvyklé a zřejmě je odrazem specifických interakcí se silikonovou povrchovou úpravou. Z tohoto důvodu nelze na základě měření s touto kapalinou spolehlivě vystihnout povrchovou úpravu příslušných vzorků, tak jak to dokáže destilovaná voda či diiodmethan (viz dále).

Dijodmethan (nepolární kapalina s vysokou povrchovou energií) v hodnotách velikostí kontaktních úhlů vykazuje téměř jasně progresivní charakter, kdy na základě intervalu spolehlivosti R^2 jsou hodnoty proloženy polynomicou funkcí 2 stupně. Počáteční hodnota kontaktního úhlu 13,61° pro hydrofilní modifikaci vzorku RGX1 roste až na hodnotu 31,25° u vzorku RGX6. Trend plně koreluje s předpokládaným chováním na základě charakteru kapaliny. Chování lze jako u destilované vody považovat za ideální.

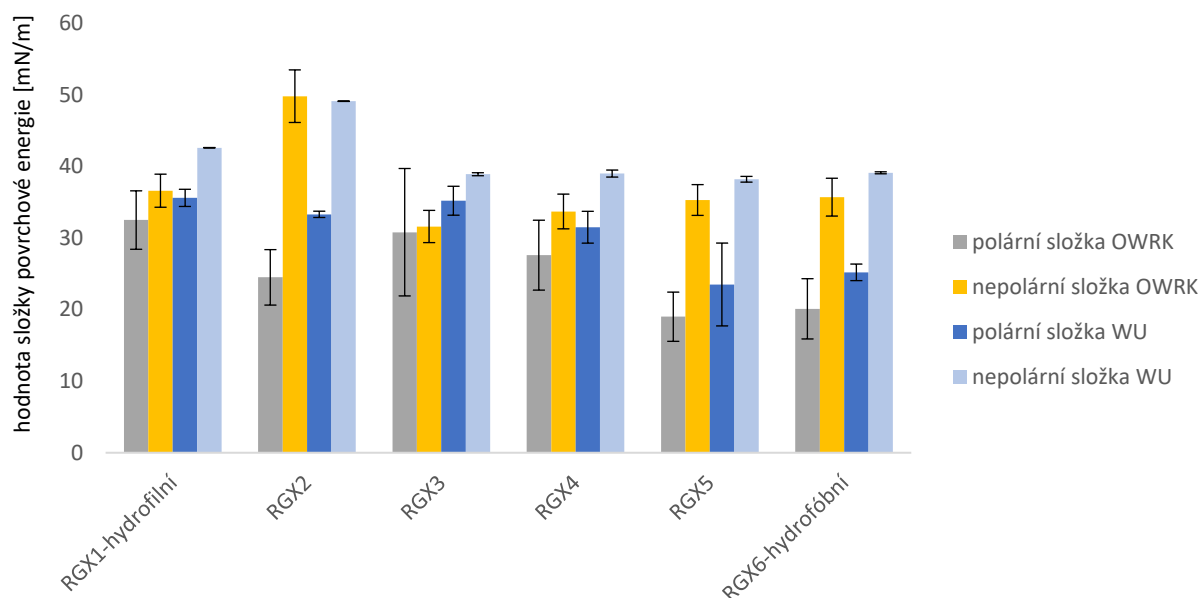
4.2.3 Srovnání modelu OWRK a WU



Obr. 66 Popisuje jednotlivé vzorky RGX1 - RGX6 a jejich příslušné hodnoty celkové povrchové energie SFE [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$] při využití výpočetních modelů OWRK (oranžová) a WU (žlutá). Vypočtené odchylky nebyly zahrnuty do příslušného grafického zobrazení z důvodu překrývání.

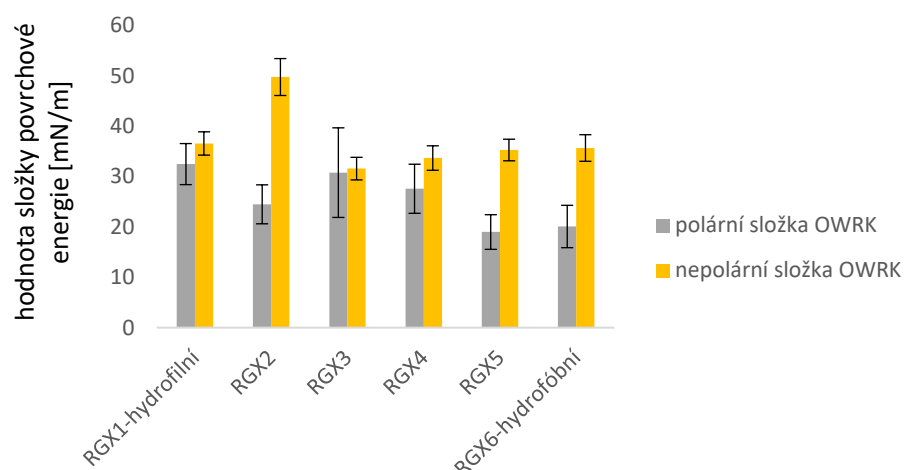
Z výše uvedeného grafu lze konstatovat, že využití modely OWRK a WU jsou schopné podat téměř totožné výsledky či spíše trendy při výpočtu celkové povrchové energie. Hydrofilní vzorek RGX1 vykazuje u výpočetního modelu OWRK hodnotu povrchové energie ($69,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), přičemž při využití modelu WU je hodnota ($78,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Rozdílné hodnoty jsou zřejmě způsobeny rozdílným způsobem průměrování při výpočtu polární a nepolární složky povrchové energie. Lze si všimnout, že se zvyšující se mírou hydrofobity u vzorků (RGX1-RGX6), klesá hodnota celkové povrchové energie. Dle softwarového manuálu přístroje Krüss DSA30E je vhodné u modelů WU a OWRK využívat nejméně 2 kapaliny (kapitola 3.4.1 Přístroj DSA30E Krüss – obr. 23). Pro výpočet byly použity všechny tři kapaliny zároveň (destilovaná voda, ethylenglykol i diiodmethan), čímž bychom měli zajistit vyšší spolehlivost získaných hodnot. V následující kapitole 4.2.4 se detailně seznámíme s jednotlivými složkami v rámci celkové povrchové energie (polární a nepolární) a příslušnými výsledky, které jsme získali kombinací dvojic kapalin.

4.2.4 Srovnání polární a nepolární složky celkové povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU při využití všech kapalin (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan)

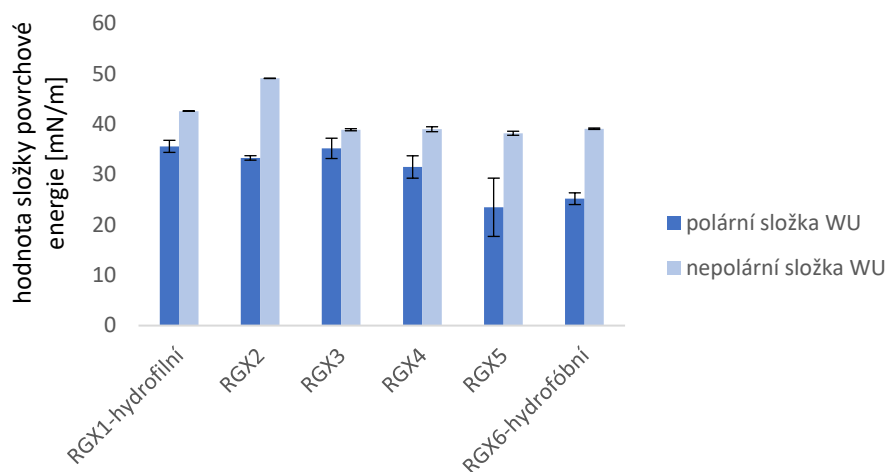


Obr. 67 Popisuje komplexní srovnání vypočtených hodnot složek (polární a nepolární) u vzorků RGX1 - RGX6, aplikací výpočetních modelů OWRK a WU při využití všech testovaných kapalin (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan).

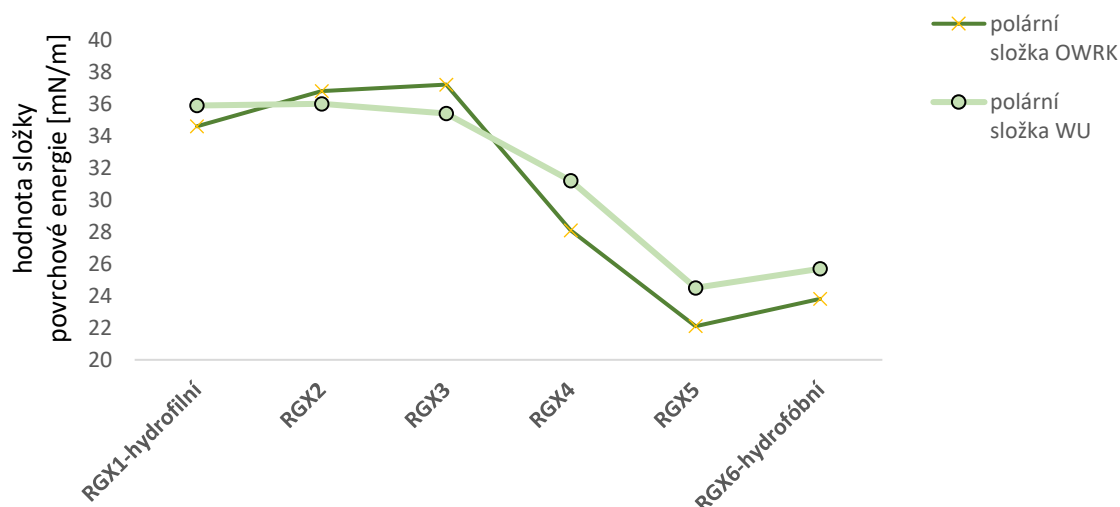
Z výše uvedeného grafu je patrné, že u hydrofilního vzorku RGX1 lehce převažuje nepolární složka nad složkou polární. U vzorku RGX2 již pozorujeme znatelný rozdíl mezi polární a nepolární složkou, kde nepolární složka dominantně převyšuje složku polární. U vzorku RGX3 dochází téměř k vyrovnání polární a nepolární složky. S rostoucí hm. % silikonové emulze (vzorky RGX5 a RGX6) pozorujeme znovu velmi znatelný rozdíl mezi polární a nepolární složkou, kde znovu převažuje nepolární složka. Z hlediska srovnání výsledků získaných na základě obou modelů lze konstatovat, že v případě polární složky je rozdíl mezi spočtenými hodnotami podle uvedených dvou modelů zřetelně vyšší než u složky nepolární. To je patrně způsobeno základními principy, na kterých oba modely stojí, tedy že primárně jsou příslušným průměrováním lépe vystiženy nepolární interakce. Níže jsou uvedeny jednotlivé grafy příslušných modelů (OWRK a WU).



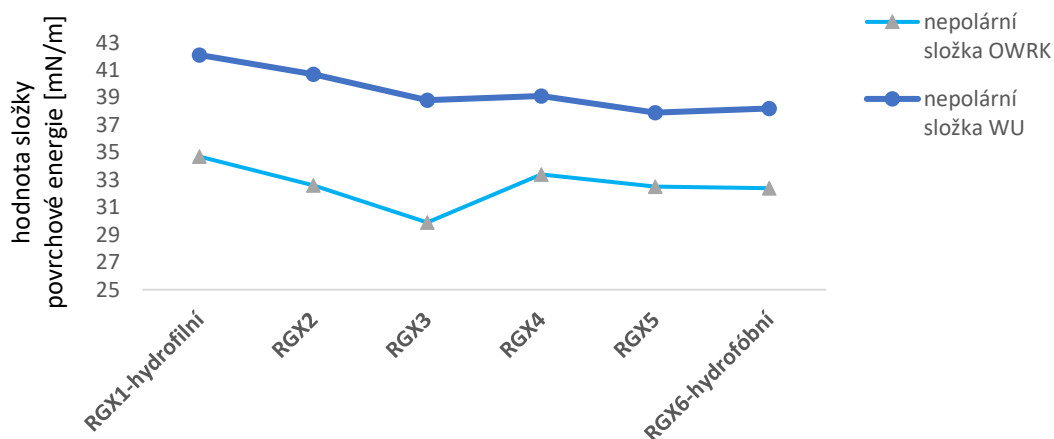
Obr. 68 Popisuje srovnání vypočtených hodnot složek polární a nepolární u testovaných vzorků RGX1 - RGX6, využitím modelů OWRK za předpokladu využití všech testovaných kapalin (destilovaná voda - polární, ethylenglykol – méně polární než voda, diiodmethan – nepolární). Téměř vyrovnané složky polární a nepolární u vzorků RGX1, RGX3 a RGX4. Diametrálně rozdílné hodnoty složek polární a nepolární s převahou složky nepolární pozorujeme u vzorků RGX2, RGX5 a RGX6.



Obr. 69 Popisuje srovnání vypočtených hodnot složek polární a nepolární u testovaných vzorků RGX1 - RGX6, aplikací výpočetního modelu OWRK při užití kapalin (destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan). Téměř vyrovnané složky polární a nepolární u vzorků RGX1, RGX3 a RGX4. Diametrálně rozdílné hodnoty složek polární a nepolární s převahou složky polární pozorujeme u vzorků RGX2, RGX5 a RGX6.



Obr. 70 Porovnání polární složky celkové povrchové energie při užití výpočetních modelů OWRK a WU u jednotlivých vzorků RGX1 - RGX6. Odchylky, které byly vypočteny nejsou v grafu zobrazeny z důvodu nepřehlednosti, která vznikala překrývajícími se odchylkami.

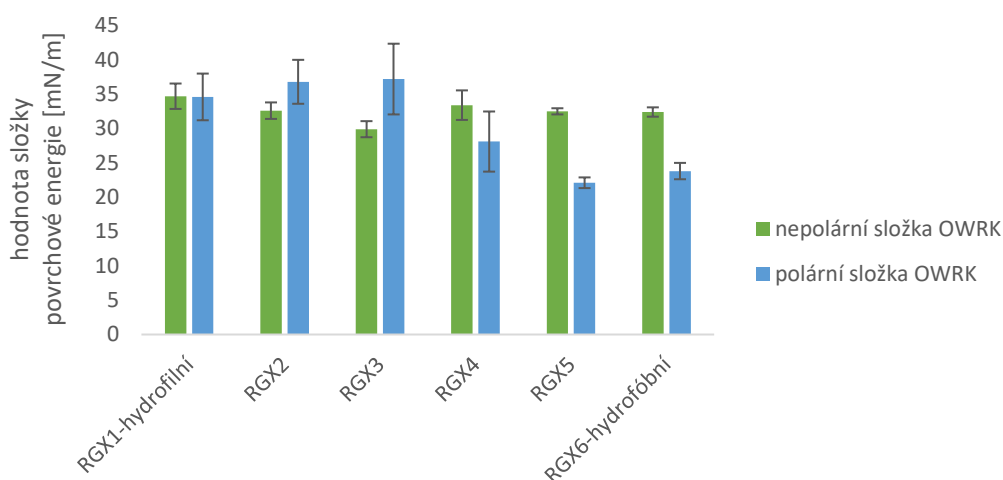


Obr. 71 Porovnání nepolární složky povrchové energie při užití výpočetních modelů OWRK a WU u jednotlivých vzorků RGX1 - RGX6. Odchylky, které byly vypočteny nejsou v grafu zobrazeny z důvodu nepřehlednosti, která vznikala překrývajícími se odchylkami.

Na výše uvedených grafech pozorujeme přímé srovnání polárních složek jednotlivých vzorku RGX1 - RGX6 při použití modelů OWRK a WU (Obr. 70) a nepolárních složek u modelů OWRK a WU (Obr. 71). Dva odlišné modely jsou schopné podat téměř shodné výsledky a jsou proto brány jako věrohodné a relevantní. V daném

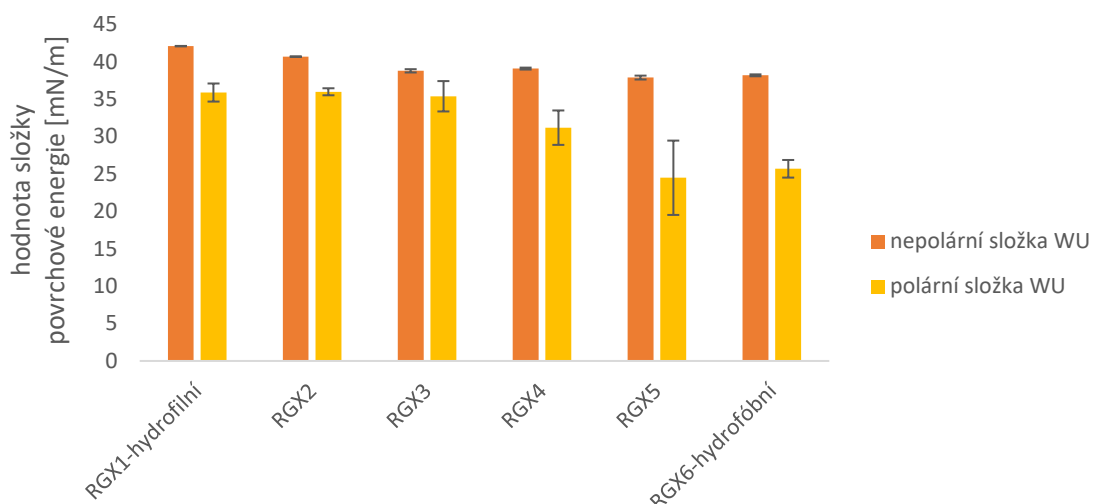
případě ovšem předpokládané trendy lépe vystihuje model dle Wu (harmonický průměr), což je překvapivé z hlediska obecného doporučení, že tento model je spíše vhodný pro povrchy s nízkou povrchovou energií (např. polymery). Uvedené trendy ještě více potvrzuje zpracování povrchových energií realizované na základě dvojice standardních kapalin při vypuštění etylenglykolu, který zřejmě v tomto případě není vhodnou standardní kapalinou.

4.2.5 Srovnání polární a nepolární složky povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU při využití dvojice kapalin (*destilovaná voda - diiodmethan*)



Obr. 72 Popisuje přímé porovnání vypočtených složek polární a nepolární celkové povrchové energie aplikací výpočetního modelu OWRK.

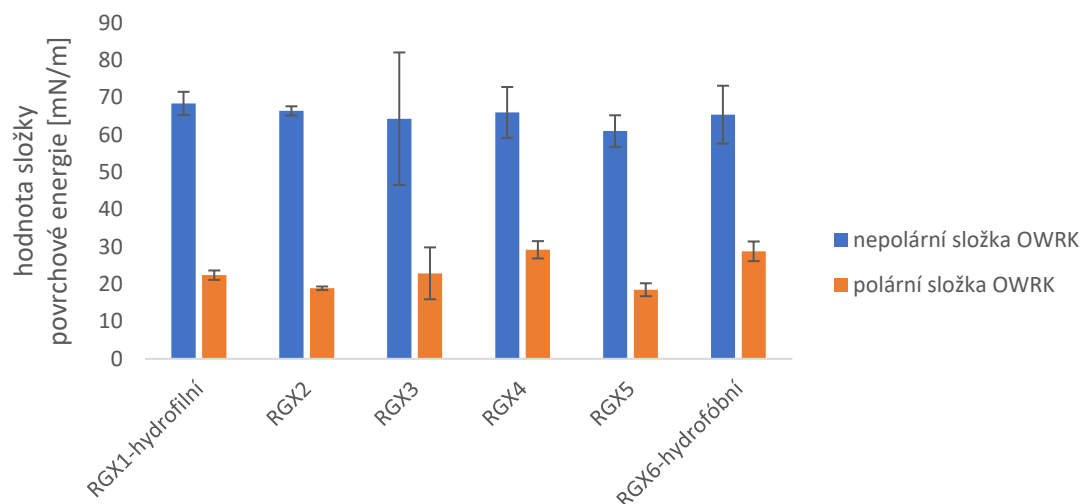
Vzorek RGX1 vykazující hydrofilní charakter chování má téměř vyrovnanou polární a nepolární složku celkové povrchové energie. S přibývajícím podílem *hm. %* silikonové emulze ve vzorcích, roste polární složka, přičemž bod zlomu nastává u vzorku RGX3, kde dosahuje svého maxima a následně limituje do svého minima u vzorku RGX5. Polární složka převažuje u vzorků RGX1, RGX2 a RGX3, ovšem tento jev již není patrný u vzorku RGX4, kdy dochází k převaze nepolární složky.



Obr. 73 Popisuje přímé porovnání vypočtených složek (polární/nepolární) celkové povrchové energie aplikací výpočetního modelu WU.

Z výše uvedeného grafu, lze konstatovat, že model WU využívající odlišný způsob výpočtu, generoval výše uvedené hodnoty příslušných složek, přičemž převažuje nepolární složka napříč celým spektrem vzorků, nicméně polární složka vykazuje obdobný trend, jako byl popsán v případě zpracování podle modelu OWRK, tzn. klesající trend do minima u vzorku RGX5 s následným lehkým „uptrendem“ u vzorku RGX6.

4.2.6 Srovnání polární a nepolární složky povrchové energie u výpočetních modelů OWRK a WU použitím dvojice kapalin (ethylenglykol – diiodmethan)



Obr. 74 Popisuje přímé porovnání složek (polární/nepolární) celkové povrchové energie užitím výpočetního modelu OWRK u dvojice kapalin (ethylenglykol-dijodmethan).

Na základě výše uvedeného grafu, lze konstatovat, že ve dvojici testovaných kapalin (ethylenglykol-dijodmethan) převažuje nepolární složka, která vykazuje lehce houpavý (sinusový) charakter – klesá z výchozího bodu hodnoty vzorku RGX1 do svého minima v bodě vzorku RGX3 a následně roste do maxima v bodě vzorku RGX4 a zase klesá do bodu RGX5, kde v posledním vzorku RGX6 lehce roste do svého dalšího maxima. Model WU nebyl schopen poskytnout reprodukovatelná data pro přímé srovnání, proto zde není uveden a je označen za nevyhovující model pro tuto zvolenou dvojici kapalin. Výpočet složek povrchové energie na základě této dvojice standardních kapalin demonstruje již výše zmíněný fakt, že etylenglykol není pro studovaný systém vhodnou standardní kapalinou pro měření kontaktních úhlů. Nemožnost výpočtu podle modelu WU a výrazná nesymetrie polární a nepolární složky povrchové energie bez jasných trendů spočtených podle modelu OWRK tento závěr jednoznačně potvrzují.

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo ověřit použitelnost tabletové metody pro měření celkové povrchové energie anorganických práškových pigmentů s možností ověření, zda-li lze metodiku příslušným způsobem modifikovat, např. doporučenými podmínkami (volba vhodného lisovacího tlaku) pro získání reprodukovatelných výsledků.

Bylo využito goniometrické stanovení hodnoty kontaktního úhlu pomocí metody přisedlé kapky na přístroji Krüss DSAE30. Odhad celkové povrchové energie byl realizován díky výpočetním modelům (EoS, OWRK, WU) softwaru DSA4, který byl součástí přístroje. Práškový anorganický pigment byl pomocí hydraulického lisu TRYSTOM H-62 pod tlakem 35 kN převeden do kompaktnější podoby tablet. Tablety byly lisovány za laboratorních podmínek (teplota 23-25 °C, relativní vlhkost 40-50 %).

Po vizuální kontrole kvality povrchu vylišované tablety, byly tablety podrobeny charakterizaci pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci, kde jsme z detailních snímků prokázali nehomogenní a nekompaktní topologii povrchu a s ní spojenou vysokou mírou pórovitosti připravené plochy. Charakter povrchu znemožňoval rovnovážné ustanovení kontaktních úhlů, s čímž byla spojena velká míra odchylek a horší reprodukovatelnost výsledků v jednotlivých měřeních.

Měření kontaktních úhlů (smáčivosti) jsem prováděl na přístroji Krüss DSAE30 pro jednotlivé vzorky TiO_2 pigmentu (Precheza a.s.) označené RGX1 - RGX6 modifikované silikonovou emulzí (Pragokor 60 %) do maximální koncentrace 1,5 hm %. Pro měření byly využity různé polární kapaliny - destilovaná voda, ethylenglykol, diiodmethan. Výpočet povrchové energie pomocí výpočetního modelu EoS probíhal pro jednotlivě modifikované vzorky RGX1 - RGX6 a pro kontaktní úhly naměřené s jednotlivými kapalinami. Celková povrchová energie a její složky byly vypočteny z výpočetních modelů OWRK a WU využitím všech kapalin. Následně byly použité výpočetní modely porovnány z důvodu potvrzení věrohodnosti a relevantnosti jejich využití pro výpočet povrchové energie práškových materiálů.

Příslušná analýza výsledků prokázala vhodnost využití destilované vody a diiodmethanu jako standardních kapalin pro stanovení povrchové energie anorganických materiálů. U Destilované vody bylo pozorováno, v souladu

s předpokládaným chováním, že vzorek RGX1 vykazuje hydrofilní chování, přičemž míra hydrofobizace rostla až do svého maxima u vzorku RGX6. Celková povrchová energie dle výpočetního modelu EoS vykazovala klesající charakter s přibývajícím hm. % silikonové emulze ve vzorcích a limitovala k určité minimální hodnotě. Obdobný trend byl pozorován i u diiodmethanu.

Ethylenglykol se ovšem vymykal předpokládanému chování. Variabilita a chybějící jednoznačný trend v naměřených hodnotách byl prisuzován spíše specifickým interakcím použité kapaliny s povrchem TiO₂. Do jisté míry mohla hrát svou roli i možnost selhání výpočetního modelu EoS, který nebyl schopen v tomto případě poskytnout relevantní a spolehlivé výsledky celkové povrchové energie. Výpočetní model EoS nelze tedy aplikovat pro všechny typy kapalin.

Srovnání variability hodnot celkové povrchové energie a jejích složek, kterou poskytly dva rozdílné výpočetní modely (OWRK a WU), lze považovat za velmi spolehlivé, neboť průběh závislosti povrchové energie na hydrofobizaci silikonové emulze je pro oba modely totožný. Rovněž i porovnání jednotlivých složek (polární a nepolární) celkové povrchové energie v rámci kombinace kapalin *destilovaná voda-dijodmethan*, podle modelů OWRK a WU dopadlo dle očekávání v souladu s charakterem povrchové úpravy.

Závěrem lze říci, že tabletová metoda pro měření povrchové energie práškových materiálů v prezentované podobě není vhodná pro získání zcela spolehlivých výsledků, neboť vyžaduje technologicky velmi náročnou předúpravy materiálu, která je klíčová k získání spolehlivých výsledků celkové povrchové energie práškových materiálů.

6 SUMMARY

The aim of this diploma thesis was to verify the usability of the tablet method for measuring the total surface energy of inorganic powdered pigments, with the possibility of verifying whether the methodology can be modified accordingly, eg. by the recommended conditions (selection of suitable pressing pressure) to obtain reproducible results.

The goniometric determination of the contact angle value using the analysis of the sessile drop profile on the equipment Krüss DSAE30 was used. Estimation of total surface energy was realized using the computational models (EoS, OWRK, WU) of the DSA4 software that was equipment included. The powdered inorganic pigment was transformed into a more compact tablet form by using pressure of 35 kN via hydraulic press equipment TRYSTOM H-62. The tablets were compressed under laboratory conditions (temperature 23-25 ° C, relative humidity 40-50%).

After visual inspection of the surface quality of the compressed tablets, the tablets were characterized by SEM scanning electron microscopy at the Regional Center of Advanced Technologies and Materials in Olomouc where we showed from the detailed images inhomogeneous and incompact surface topology and a high degree of porosity of the prepared surface. The nature of the surface prevented the equilibrium setting of the contact angles, with which a large degree of variation and a worse reproducibility of the results in the individual measurements were associated.

Measurement of contact angles (wettability) was performed on the equipment Krüss DSAE30 for single samples of TiO₂ pigment (Precheza a.s.) labeled like RGX1-RGX6 modified by silicone emulsion (Pragokor 60 %) up to a maximum concentration of 1.5 wt. %. For the measurements were utilized three differently polar liquids - distilled water, ethylene glycol, diiodomethane. Surface energy calculation using the calculation model EoS was performed for individually modified samples from RGX1 to RGX6 and for contact angles measured with individual liquids. The total surface energy and its components were calculated from the OWRK and WU computational models using all liquids. Subsequently, the computational models used have been compared to confirm the reliability and relevance of their use to calculate the surface energy of the powder materials.

Appropriate analysis of the results demonstrated the suitability of using distilled water and diiodomethane as standard liquids for the determination of the surface energy

of inorganic materials. For Distilled Water, it was observed, in accordance with the assumed behavior, that the RGX1 sample exhibited hydrophilic behavior, and the hydrophobicity rate increased to its maximum in the RGX6 sample. The total surface energy according to the EoS calculation model showed decreasing character with increasing wt.% of the silicone emulsion in the samples and limited to a certain minimum value. A similar trend was observed with diiodomethane.

To some extent could play its part the role the computational model EoS was not able to provide relevant and reliable results of total surface energy. Therefore, the computational model EoS cannot be applied to all types of liquids.

Comparison of variability of total surface energy and its components provided by two different computational models (OWRK and WU) can be considered very reliable as the course dependence of the surface energy on hydrophobization of the silicone emulsion is identical for both models. Also, the comparison of the individual components (polar and non-polar) of the total surface energy in the combination of liquids - distilled water- diiodomethane was been according to the models OWRK and WU as expected to correspond to the nature of the surface treatment.

In conclusion, the tablet method for measuring the total surface energy of powdered materials in the present form is not suitable for obtaining completely reliable results as it requires a technologically demanding pretreatment of the material which is key to obtaining reliable results of the total surface energy of the powder materials.

7 SEZNAM LITERATURY

1. NOVÁK J. a kol.: *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT Praha, 2016.
2. LÁZNIČKOVÁ A., KUBÍČEK V.: *Základy fyzikální chemie*, Vydavatelství Carolinum Press 2014, ISBN 8024627914.
3. BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální Chemie povrchů a koloidních soustav*, Vydavatelství VŠCHT 2005, Praha, ISBN 80-7080-579-X.
4. *Učební texty – Fázové přechody*, Artemis, PŘF OU, Katedra Fyziky. [online]. [cit. 2010-1-9], dostupný z [www](http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf): <http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf>
5. MALIJEVSKÝ A., NOVÁK J.P., LABÍK S., MALIJEVSKÁ I.: *Breviář z fyzikální chemie*, ÚFCH VŠCHT [online]. 2001, [cit. 2010-4-3], dostupný z [www](http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVAL.L.pdf): <<http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVAL.L.pdf>>
6. *Učební texty – Mechanika*, Fakulta pedagogická - Oddělení fyziky, Plzeň, dostupné z [www](http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm): <<http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm>>
7. JAKUB SVOBODA, *Studie vlivu povrchové energie různých druhů kapalin a povrchů – experiment*, Bakalářská práce, 2007, Brno.
8. BENEŠ J., JIRÁK D., VÍTEK F.: *Základy lékařské fyziky*, Charles University in Prague, Karolinum Press, 2015, ISBN 8024626454
9. *Učební texty – London Dispersion Forces*, Purdue University, dostupné z [www](https://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/disperse.html): <<https://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/disperse.html>>
10. KLIKORKA J., HÁJEK B., VOTINSKÝ J.: *Obecná a anorganická chemie. 2. vydání*, SNTL, Praha 1989
11. BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: „*Co je co v povrchové a koloidní chemii*“, verze 1.0, 2005., dostupná z [www](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/mezimolekularni_interakce.tml): <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/mezimolekularni_interakce.tml> [cit. 2012-12-21]
12. *Učební texty – Mezimolekulární síly (intermolekulární), ... síly elektrostatické povahy*, KST, TU Liberec, dostupné z [www](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p3/sily.pdf): <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p3/sily.pdf>
13. *Učební texty - Physical significance of double well potential in quantum bonding*, dostupné z [www](http://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/disperse.html):

- < <http://chemistry.stackexchange.com/questions/34214/physical-significance-of-double-well-potential-in-quantum-bonding>>
14. ATKINS, PETER AND DE PAULA, JULIO. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. New York, N.Y. W. H. Freeman Company, 2006. (469-472)
 15. Učební texty - *Molekulární pohled*, Kmlinux, FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit.2010-1-20] , *Molekulární pohled*, učební texty dostupné z [www](http://www.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/02-Molekularni-pohled.doc):
<<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/02-Molekularni-pohled.doc>> >
 16. Učební texty – *Encyklopedie fyziky*, Reichl, J., dostupné z [www](http://www.fyzika.jreichl.com/main/article/view/641-povrchove-napeti):
<<http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/641-povrchove-napeti>>
 17. Učební texty - *Pevné povrchy*. FJFI ČVUT Praha [online]. 2008, [cit. 2010-1-20], dostupné z [www](http://www.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/17-PovrchPevne.doc):
<<http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/17-PovrchPevne.doc>>
 18. CHAN CH. M.: *Polymer Surface Modification and Characterization*. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7
 19. ŠIMEK L., HRNČIŘÍK J.: *Fyzikální chemie I*. UTB Zlín 2005. ISBN 80-7318324-2.
 20. ERBIL H. Y.: *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3
 21. Učební texty –*Nanomateriály a jejich charakterizace*, UJEP-UMC, dostupné z [www](http://www.umc.ujep.cz/doc/charakterizace_2_prednaska_studentum.pdf): <http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace_2_prednaska_studentum.pdf>
 22. *Contact Angle Labs*, The Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, dostupné z [www](https://www.ipfdd.de/departments/institute-of-physical-chemistry-and-polymer-physics/departments/polymer-interfaces/equipment/wetting-contact-angle/?no_cache=1&sword_list[0]=wetting&sword_list[1]=contact&sword_list[2]=angle):
[https://www.ipfdd.de/departments/institute-of-physical-chemistry-and-polymer-physics/departments/polymer-interfaces/equipment/wetting-contact-angle/?no_cache=1&sword_list\[0\]=wetting&sword_list\[1\]=contact&sword_list\[2\]=angle](https://www.ipfdd.de/departments/institute-of-physical-chemistry-and-polymer-physics/departments/polymer-interfaces/equipment/wetting-contact-angle/?no_cache=1&sword_list[0]=wetting&sword_list[1]=contact&sword_list[2]=angle)>
 23. *Ramé-hart – Information on Surface and Interfacial Tension*, dostupné z [www](http://www.ramehart.com/surface_tension.htm):
<http://www.ramehart.com/surface_tension.htm>
 24. Pepin X., Blanchon S., Couarraze G.: *Powder dynamic contact angle data in the pharmaceutical industry*. 1999, *Pharmaceutical Science and Technology Today* 111-118
 25. W. A. Zisman, *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*. In: *Advances in Chemistry* 43 (1964), P. 1-51.

26. Krüss: *www stránky firmy [online]*. [cit. 2010-1-15], dostupný z *www*:
<<https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-zisman/>>
27. Učební texty - *Struktura povrchu*, TOMKOVÁ E.: Fyzika povrchů. Katedra elektroniky a vakuové fyziky. MFF UK Praha [online]. 2002, [cit. 2010-1-25]. Dostupný z *www*:
<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf>
28. TOMIS F.: *Gumárenská a plastikářská technologie-Zpracovatelské procesy*. 2.vydání. VUT v Brně, Brno 1987.
29. KREVELEN D.W., NIJENHUIS K.: *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4th ed., Elsevier, Oxford 2009. ISBN: 978-0-08-054819-7.
30. BIRDI K. S.: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 3rd ed., CRC Press, Boca Raton 2008. ISBN: 0849373271
31. KRÁSNÝ I.: *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů, Diplomová práce, UTB ZLÍN, 2016*.
32. The Fowkes Theory – KRÜSS GmbH, dostupný z *www*:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique#The_Fowkes_Theory>
33. GAJDOŠÍKOVÁ R., LAPČÍKOVÁ B., LAPČÍK L. Jr.: *Surface Phenomena and wetting of porous solids*, Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín. Internal communication.
34. NETRVALOVÁ A.: *Fyzikální vlastnosti ofsetových barev Inkredible*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2008.
35. F. M. FOWKES, *Attractive Forces at Interfaces*. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 56,12 (1964), P. 40-52.
36. LAPČÍK L., TOMEČEK P., HORÁKOVÁ V., KUBÍČEK P.: *The effect of plasma modification on the surface tension of CMC and SiO₂ films. Prepared for publication*. Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín
37. Theory WU – KRÜSS GmbH, dostupný z *www*:
<<https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-wu/>>
38. V. Buršíková, P. Stáhel, Z. Navrátil, J. Buršík, J. Janča *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. Brno: Vydavatelství MU, Kraví Hora, 2004. ISBN 80-210-3563-3

39. Učební texty – Smáčivost, VIKOVÁ M., TU Liberec dostupné z www:
<http://dirk.kmi.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/10smac2.pdf>
40. KWOK, D.Y.: *The usefulness of the Lifshitz–van der Waals:acid–base approach for surface tension components and interfacial tensions*. Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 1999, 156, s. 191-200.
41. HAVLÍČEK V., OSTEN M., ŠŇUPÁREK J.: *Přehled plastických hmot*. Druhé vyd., SNTL, Praha 1960. Typ. č.: L16-E1-4-0/6368
42. ADAMSON A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed., John Wiley & sons, Los Angeles 1997. ISBN: 0-471-14873-3.
43. *BOOK Industrial inorganic pigments*, Willey
44. *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists, Bradford 2001
45. W.Gröbke, G. Martin, Rev. Prog. Coloration 1984, 14, 132; C. Preston (Ed.), *The Dyeing of Cellulose Fibres*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1986; T. Berry, Rev. Prog. Coloration 1998, 28, 18.
46. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes*, Heinrich Zollinger.
47. *The optical properties of titanium dioxide*, Radhakrishnan, T. Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.) (1952) 35: 117
48. DIEBOLD U.: *The surface science of titanium dioxide*, USA, 2002.
49. V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science Of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
50. M.A. Barteau, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 2162
51. P.-C. Manness, S. Smolinski, W. A. Jacoby, Appl. Environ. Microbiol 65 (1999) 4094
52. Bc. PRUDILOVÁ BARBORA, *Studium povrchové energie tuhých látek, 2015, Diplomová práce. Univerzita Palackého, PřF, KFC*
53. Kvítek L., Píkal P., Kovaříková L., Hrbáč J.: *Studium smáčivosti práškových anorganických pigmentů na základě měření hodnot dynamického kontaktního úhlu Wilhelmyho metodou* Acta Univ. Palacki. Olomuc. 41, (2002). Str. 3. Obr. 2.
54. UCKTON, Graham ; DARCY, Patricia ; MCCARTHY, David . *The extent of errors associated with contact angles : The influence of surface roughness effects on angles measured using a Wilhelmy plate technique for powders*. Colloids and

- Surfaces : Physicochemical and Engineering Aspects*[online]. 20 April 1994, 3, [cit. 2010-05-13]
55. DOLEŽAL P.: *Měření povrchové energie práškových materiálů* , Bakalářská práce. Univerzita Palackého, PřF, KFC, 2008.
56. Pretiox pro plasty, Precheza a.s., dostupné z www:
<<http://www.precheza.cz/pretiox-pro-plasty>>
57. Model hydraulického lisu *TRYSTOM H-62*, dostupný z www:
<http://obchod.interdent.cz/hydraulicky-lis-trystom-9931625>
58. Manuál Krüss, *Software DSA3*, dostupný z www:
<https://www2.warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropshapeanalyser/kruss_manual-dsa3-software.pdf>
59. *3D model molekuly* , dostupný z webu: <<http://www.3dchem.com/>>