

Volná povrchová energie

Povrchová energie v praktickém životě

Stanovení volné povrchové energie pevných látek při dané teplotě a stavu povrchu se stalo zásadním problémem v oblasti výzkumu a použití materiálů, při nichž hrají roli efekty adsorpce, smáčivosti, katalýzy, tření, či adheze.

Vliv povrchové energie pevných látek v praktickém životě nemusí být na první pohled zcela patrný. Problémy stanovování, resp. kontroly povrchové energie a možnostem jejího ovlivnění se věnuje celá řada výzkumných i průmyslových institucí v oborech povrchového inženýrství, plazmochemie aj. Nejde totiž o nějaký abstraktní problém.

V obalovém průmyslu jde například o možnost selektivně měnit smáčivost povrchu obalu pro možnost jejich kvalitního potisku při současném zachování co nejvyšší míry hydrofobicity obalu pro zvýšení jeho odolnosti vůči povětrnostním vlivům. Velkým problémem je též např. otázka dostatečné adheze lepidla v místě lepeného spoje, ať už se jedná o obalový materiál, nebo konstrukční součásti automobilů.

Dalším moderním oborem založeným zcela na využití efektů povrchové energie je výroba hi-tech tkanin, které jsou nepropustné pro vodu, zatím co umožňují volný průchod vodní páry (např. tkaniny firmy Gore – obecně známý Gore-Tex®). Moderním trendem je též výroba tzv. „samočisticích“ povrchů – tedy povrchů, ke kterým vykazují nečistoty nízkou adhezi (např. sanitární keramika), či hydrofobní úprava povrchů skel v automobilovém průmyslu.

Jak je z tohoto úvodu patrné úloha stanovování a kontroly povrchové energie pevných látek, včetně metod jejího určení je v současné době zajímavou a aktuální otázkou.

Definice volné povrchové energie

Volnou povrchovou energii látek můžeme definovat jako množství práce W potřebné pro vytvoření nového povrchu o jednotkové ploše ΔA . Číselně i rozměrově je rovna povrchovému napětí γ (které je zvykem užívat zejména při popisu kapalin). Pro povrchovou energii užíváme jednotky Jm^{-2} , pro povrchové napětí pak jednotky Nm^{-1} .

$$W = \gamma \Delta A$$

K vztahu povrchového napětí s obecnými termodynamickými veličinami můžeme dojít následujícím postupem. Totální Helmholtzova volná energie pevné látky může být zapsána jako,

$$F_{\text{tot}} = NF_{\text{a}} + AF_{\text{surf}},$$

kde první člen vyjadřuje část objemovou - F_a je Helmholtzova volná energie připadající na jeden atom a N počet atomů a druhý člen část povrchovou - F_{surf} je Helmholtzova volná energie připadající na jednotku povrchu a A tento povrch.

Diferencováním předcházejícího vztahu získáme vztah,

$$dF_{\text{tot}} = -SdT - PdV + \mu dN + F_{\text{surf}}dA = F_{\text{surf}}dA_{(\text{constant } T, V \text{ and } N)},$$

kde S je entropie, P je tlak a μ je chemický potenciál. Vratná práce vynaložená na vytvoření jednotkového povrchu pak je Helmholtzovou volnou energií, odpovídající tomuto povrchu, za konstantní teploty T , objemu V a počtu atomů N ,

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_{\text{tot}}}{\partial A} \right)_{T, V, N}.$$

Tedy povrchové napětí je rovno Helmholtzově volné energii povrchu, která se zobecněně nazývá volná povrchová energie,

$$\gamma = F_{\text{surf}}.$$

V případě pevných látek je situace komplikovanější, neboť je nutno vzít do úvahy i vliv povrchového pnutí. Volná povrchová energie pevných látek pak může být popsána jako míra narušení chemických vazeb při vytváření nového povrchu.

Z hlediska energetické bilance můžeme rozlišit dva případy – kohezi (soudržnost identických látek) a adhezi (přilnavost heterogenních látek). Zkoumáme-li homogenní látku, pak vratnou energii potřebnou k rozdělení pevné látky na dvě části, za současného vytvoření dvojice jednotkových povrchů, nazýváme kohezní energií. Energií potřebnou k separaci dvou heterogenních látek, za současného vytvoření dvojice jednotkových povrchů, pak nazýváme energií adheze.

Mezi kohezní energií W_c a povrchovou energií látky i pak existuje vztah,

$$W_c / 2 = \gamma_i.$$

Mezi kohezní a adhezní energií existuje vztah (Duprého formule):

$$W_i + W_j = W_{ij} + W_a,$$

kde W_i je kohezní energie látky i , W_j je kohezní energie látky j a W_{ij} je energie rozhraní pevná fáze-pevná fáze, resp. pevná fáze-kapalina. W_a je pak energie adheze látek i a j .

Způsoby stanovení volné povrchové energie

Přímé měření volné povrchové energie pevné látky W_j popsaným způsobem je obtížné. Proto byla pro určení volné povrchové energie vyvinuta celá řada nepřímých metod.

Jednou z možných nepřímých metod určení volné povrchové energie je metoda měření kontaktního úhlu kapaliny usazené na měřeném povrchu – pomocí této metody budete stanovovat volnou povrchovou energii pevné látky v této úloze. Tato metoda je považována za jednu z nejjednodušších metod, přesto však přináší řadu cenných informací o zkoumaném povrchu. Dříve však, než se touto metodou budeme zabývat, uveďme alespoň jednu z dalších, velmi rozšířených metod.

Jednou z nejrozšířenějších metod je metoda tzv. „dynových per“. Tato metoda slouží k velmi rychlému stanovování povrchové energie (pouze však tzv. kritické povrchové energie) pomocí interakce testovacích kapalin o různých velikostech povrchového napětí s měřeným povrchem. Pomocí běžně komerčně dostupné sady dynových per, fixů se speciální testovací kapalinou – pro každé pero s definovaným rozsahem povrchového napětí testovací kapaliny, se provede „obarvení“ testovaného povrchu. Je-li povrchové napětí testovaného povrchu větší, než povrchové napětí kapaliny dynového pera, bude testovaný povrch pokryt homogenní vrstvou testované kapaliny. V opačném případě – nižší povrchová energie testovaného povrchu než povrchové napětí testovací kapaliny, vytvoří testovací kapalina na povrchu měřené pevné látky kapičky. Při testování se pak provádí aplikace testovací kapaliny perem v rozsahu od nejnižších hodnot povrchového napětí k nejvyšším. Hodnota povrchové energie testované pevné látky se poté odhadne jako hodnota rozsahu povrchového napětí toho dynového pera, u kterého dojde jako první k vytvoření kapiček na povrchu testované pevné látky. Tato metoda má velkou výhodu v jednoduchosti a rychlosti její aplikace. Má však zásadní nevýhodu ve značné nepřesnosti (velký rozsah hodnot povrchového napětí jednoho dynového pera) a pomocí této metody získáme pouze odhad tzv. kritické povrchové energie. Další nevýhodou této metody je toxicita testovacích kapalin dynových per a jejich omezená životnost (řádu měsíců) a poměrně vysoká cena. Některé povrchy též chemicky reagují s testovací kapalinou, což znemožňuje jejich korektní proměření.

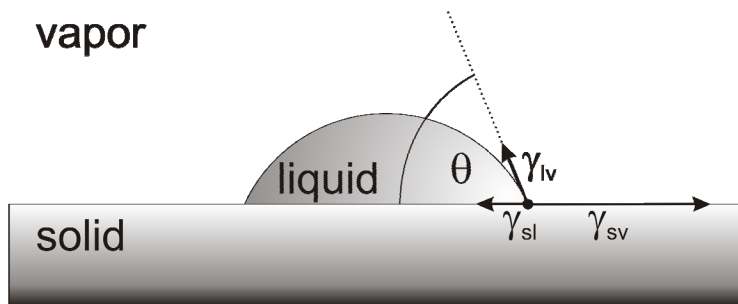
Metoda stanovování volné povrchové energie pomocí měření kontaktního úhlu testovací kapaliny

Při aplikaci této metody – měření kontaktního úhlu kapky testovací kapaliny usazené na povrchu zkoumané pevné látky – je na vodorovný očištěný zkoumaný povrch nanesena jedna nebo více kapek testovacích kapalin a je měřen úhel (tzv. kontaktní úhel), který svírá tečna k profilu kapky v místě styku všech tří fází (pevná látka, kapalina a pára) s rovinou povrchu pevné látky. V rovnováze, která se ustaví do několika sekund od nakápnutí, je kontaktní úhel kapaliny (kapky) na povrchu pevné látky je určen mechanickou rovnováhou systému „kapka“-„pevná fáze“-„plyn“, za působení tří druhů napětí (mezifázové energie): pevná fáze/kapalina, pevná fáze/plyn a kapalina/plyn. Na tvar povrchu kapky má vliv i gravitace, což použitá rovnice nezohledňuje. Pro eliminaci této chyby je vhodné používat malé objemy testovací kapaliny, neboť povrchové

interakce závisí na druhé mocnině lineárního rozměru kapky, kdežto gravitace, jakožto objemová interakce, klesá se třetí mocninou rozměru kapky.

Stanovení volné povrchové energie pevné látky pomocí měření kontaktního úhlu kapaliny je založeno na vztahu rovnováhy tří výše uvedených mezifázových energií (napětí), tzv. Youngově rovnici (Young-1805):

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta ,$$



Kde jednotlivé členy jsou po řadě: γ_{sv} - volná energie rozhraní pevná fáze/kapalina, γ_{sl} - volná energie rozhraní pevná fáze/plyn a γ_{lv} - volná energie rozhraní kapalina/plyn; θ pak je již zmiňovaný kontaktní úhel.

Jestliže je kontaktní úhel roven 0° , pak hovoříme o tom, že kapalina plně smáčí povrch pevné látky (kapalina je plně rozprostřena po povrchu pevné látky). Jestliže je kontaktní úhel roven 180° , pak hovoříme o tom, že kapalina daný povrch zcela nesmáčí. Obecně rozlišujeme smáčivost dané kapaliny na daném povrchu tak, že je-li kontaktní úhel kapaliny menší než 90° , pak kapalina povrch smáčí a je-li kontaktní úhel kapaliny větší než 90° , pak kapalina daný povrch nesmáčí.

Z hlediska smáčivosti vodou rozlišujeme dva typy povrchů: hydrofilní (smáčivé vodou) a hydrofobní (nesmáčivé vodou). Hydrofilní povrchy mají vysokou povrchovou energii a hydrofobní povrchy pak povrchovou energii nízkou.

S veličinami vystupujícími v Youngově rovnici jsou svázány termodynamické veličiny jako:

$$\text{Adhezní práce} - W_a \quad \rightarrow \quad W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta + 1)$$

$$\text{Koeficient šíření} - S_e \quad \rightarrow \quad S_e = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)$$

$$\text{Energie smáčení} - W_e \quad \rightarrow \quad W_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Kapalina se na daném povrchu pevné látky spontánně rozprostře, je-li počáteční koeficient šíření $S_0 > 0$, nebo povrch smáčí pouze částečně a na povrchu pevné látky vytvoří kapky (koeficient šíření $S_0 < 0$).

Koeficient šíření S_e ve stavu termodynamické rovnováhy můžeme vyjádřit jako rozdíl adhezí a kohezí práce,

$$S_e = W_a - W_c.$$

Při vytvoření nového povrchu je tento povrch tvořen pouze částicemi materiálu dané pevné látky – povrch je čistý. Za atmosférického tlaku je však během zlomku sekundy tento čistý povrch pokryt adsorbáty, zejména pak molekulami vody ze vzdušné vlhkosti. A z původního povrchu pevné látky majícího koeficient šíření S_0 se stává povrch s koeficientem šíření S_e . Tento rozdíl je kvantifikován a rovná se tzv. tlaku šíření Π ,

$$\Pi = S_0 - S_e = \gamma_{so} - \gamma_{sv},$$

kde γ_{so} je volná povrchová energie „absolutně suchého“ povrchu (povrchu bez adsorbátů).

Pomocí veličin γ_{so} a Π pak můžeme přepsat Youngovu rovnici do tvaru:

$$\gamma_{so} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta + \Pi.$$

V praxi není jednoduché vypočítat tlak šíření a zahrnout jej do výpočtu volné povrchové energie. V praktických aplikacích, a právě tak i v této praktické úloze, je postačující, že člen odpovídající tlaku šíření lze zanedbat pro kontaktní úhly větší než 10° .

Přístupy k výpočtům volné povrchové energie a jejích komponent

V literatuře se můžeme setkat s různými přístupy ke stanovení celkové volné povrchové energie i jejích komponent a v zásadě jde o „souboj“ dvou přístupů.

Prvním přístupem je snaha o využití stavové rovnice pro model a výpočet volné povrchové energie (Berthelot, Neumann, Kwok, Lee), kde celková povrchová energie závisí pouze na γ_{lv} a γ_{sv} vztahem: $\gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$. Pro nízkoenergetické povrchy Ward a Neumann podaly termodynamický důkaz existence takové stavové rovnice a odvodili ji. Při praktickém užití tohoto přístupu se však ukázaly diskrepance mezi teoretickými předpověďmi a naměřenými hodnotami a proto byla tato teorie doplněna o empirický korekční člen, tak, aby předpovězené a naměřené hodnoty byly co možná v soulasu.

Druhým přístupem je užití tzv. komponentových modelů (Owens-Wendt-Rable-Kaeble, van Oss-Good-Chaudry). Tyto komponentní modely jsou založeny na Fowkesově teorii – tj. na předpokladu, že volná povrchová energie pevné látky je mírou přitažlivých sil mezi povrchovou vrstvou pevné látky a kapalnou fází a na předpokladu, že tyto přitažlivé síly a jejich příspěvky do celkové volné povrchové energie jsou aditivní. Předpokládá se, že mezimolekulární přitažlivost, vyvolávající povrchové napětí, pochází ze známých mezimolekulárních sil/interakcí/vazeb. Některé z těchto interakcí jsou povahy chemické (kovová vazba, vodíkový můstek).

Specifickou skupinou interakcí jsou tzv. *Lifshitz – Van der Waalsovy interakce*. Tyto interakce jsou nekovalentního a neelektrostatického charakteru mezi molekulami a mají svůj původ v interakci náhodně uspořádaných dipólů. Jsou to: *Keesomova* interakce mezi náhodně orientovanými permanentními dipóly, *Debyeho* interakce mezi náhodně orientovanými permanentními a jimi indukovanými dipóly a *Londonova* interakce mezi náhodně orientovanými fluktuacemi indukovanými dipóly a jimi indukovanými dipóly.

Nejnovějšími interakcemi, majícími za úkol popsat interakce mezi biopolymery a nízkoenergetickými povrchy jsou tzv. *Acido-bazické* interakce, vycházející z Lewisovy teorie zobecněných kyselin (elektronových akceptorů) a zásad (elektronových donorů). Z tohoto hlediska pak můžeme látky nahlížet jako *monopolární* – látky, které jsou mnohem více efektivní jako elektron donory, či elektron akceptory, nebo látky *bipolární* – látky mající schopnost elektron poskytovat i jej přijímat.

Ke stanovení volné povrchové energie a jejích komponent je tedy zapotřebí zvolit některý z modelů (viz příloha Modely) a dle tohoto modelu pak i počet a druh testovacích kapalin. Oba hlavní přístupy (modely využívající stavové rovnice i komponentové modely) jsou v principu semi-empirickými modely. Praktický dopad tohoto je nutnost škálování získaných hodnot povrchové energie a jejích složek (definováním standardů – etalonů). Z hlediska množství informací o povrchu pevné látky jsou nejužitečnější komponentní modely (OWRK, Acid-Base), které nám umožňují usuzovat i na změny chemického složení povrchové vrstvy zkoumané pevné látky.

Literatura:

- [1] Buršíková V., Sťahel P., Navrátil Z., Buršík J., Janča J.: *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*, Masaryk University Brno (2004)
- [2] Chibowski E., Luciny Holysz: *Use of the Washburn Equation for Surface Free Energy Determination*, *Langmuir* **8** (1992) 710-716.
- [3] Chibowski E.: *Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis*, *Advances in Colloid and Interface Science* **103** (2003) 149–172.
- [4] Cantin S., Bouteau M., Benhabib F., Perrot F.: *Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir–Blodgett surfaces Comparison of different approaches*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **276** (2006) 107–115
- [5] I. Yildirim, Disertační práce: *Surface free energy characterization of powders*, April 2001, Blacksburg, Virginia (<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05042001-163337/>)

Praktická úloha – Stanovení volné povrchové energie pevné látky

Úkolem tohoto praktika bude stanovit volnou povrchovou energii pevné látky a její komponenty. Při řešení této úlohy se zamyslíme i nad úskalími, která mohou zabránit korektnímu určení této veličiny. Po absolvování této praktické úlohy získáte základní dovednosti potřebné k samostatnému vyhodnocování volné povrchové energie pevných látek pomocí zakoupeného přístroje See System metodou měření kontaktního úhlu testovací kapaliny s využitím dodaného softwaru.

Základním krokem pro úspěšné stanovení volné povrchové energie pevných látek pomocí metody kontaktního úhlu je příprava testovaného povrchu. Při této metodě je nutno vyhodnotit kontaktní úhel velkého množství kapek různých kapalin. Testovaný povrch tedy musí splňovat řadu kritérií. Předně musí být homogenní. Testovací kapaliny nesmí s testovaným povrchem chemicky reagovat. Testovaný povrch musí být hladký – v opačném případě není vyhodnocený kontaktní úhel skutečným kontaktním úhlem kapaliny a povrchu pevné látky. V případě hrubých povrchů dochází v nerovnostech na povrchu k adsorpci plynů a vzdušné vlhkosti, která má za následek „nehomogenitu“ zkoumaného povrchu. A v neposlední řadě je potřeba, aby byl testovaný povrch pro testovací kapalinu nenasákavý.

Pro testovací kapaliny platí též řada omezení. Předně musí být pro zvolenou testovací kapalinu známy její povrchové napětí i složky tohoto povrchového napětí pro zvolený model povrchových interakcí a tyto parametry musí být stabilní. Povrchové napětí testovací kapaliny musí být též větší, než povrchová energie zkoumaného povrchu. Též rychlost vypařování testovací kapaliny musí umožnit dosažení termodynamické rovnováhy kapaliny na zkoumaném povrchu dříve, než se projeví efekt změny objemu kapky testovací kapaliny. A v neposlední řadě (jak již bylo zmíněno) nesmí testovací kapalina s testovaným povrchem chemicky reagovat a pro bezpečné měření též musí být toxicita testovacích kapalin pokud možno co nejnižší.

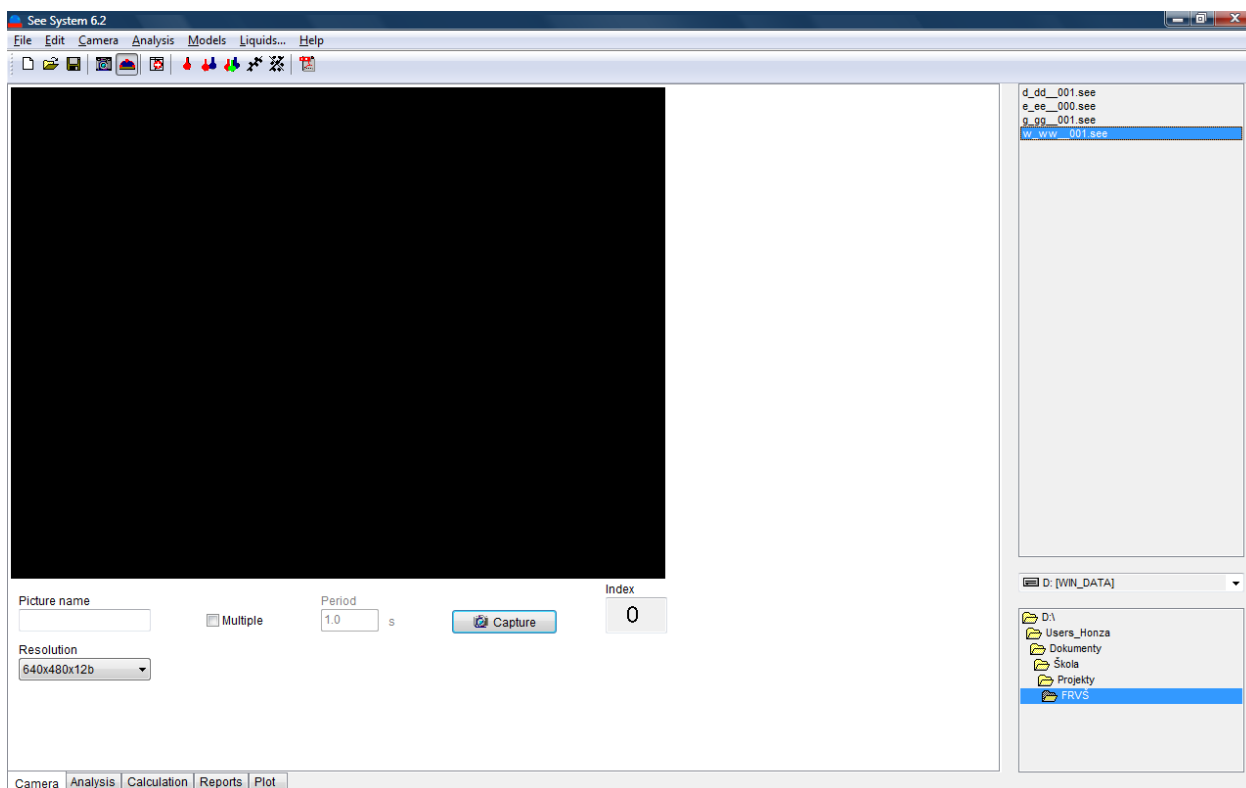
Při vlastním měření se dopouštíme řady náhodných chyb, vyplývajících z povahy fyzikálních dějů ovlivňujících měření, dále dochází k rozptylu hodnot kontaktního úhlu testovacích kapalin vlivem nedokonalého způsobu usazování kapalin na testovaný povrch a konečně dochází k rozptylu hodnot naměřeného kontaktního úhlu i vlivem diskretizace vyhodnocovaného obrazu (pixelizace).

Existuje však řada systematických chyb, které nelze odhalit zvýšeným počtem opakování měření a která představují vážné riziko pro interpretaci získaných výsledků. Mezi nejzávažnější patří kontaminace sady testovacích kapalin, optické aberace měřícího zařízení a nevhodné světelné podmínky (falešné kontrasty kapky testovací kapaliny). Dále pak efekty teploty zkoumaného povrchu a hodnoty vzdušné vlhkosti, vliv drsnosti a nasákavosti testovaného povrchu, jeho nehomogenita a reaktivnost s testovacími kapalinami. Mezi těžko odhalitelné chyby patří též sejmutí a vyhodnocení kontaktního úhlu dříve, než kapka testovací kapaliny dosáhla rovnovážného stavu s testovaným povrchem.

Popis ovládání měřící aparatury

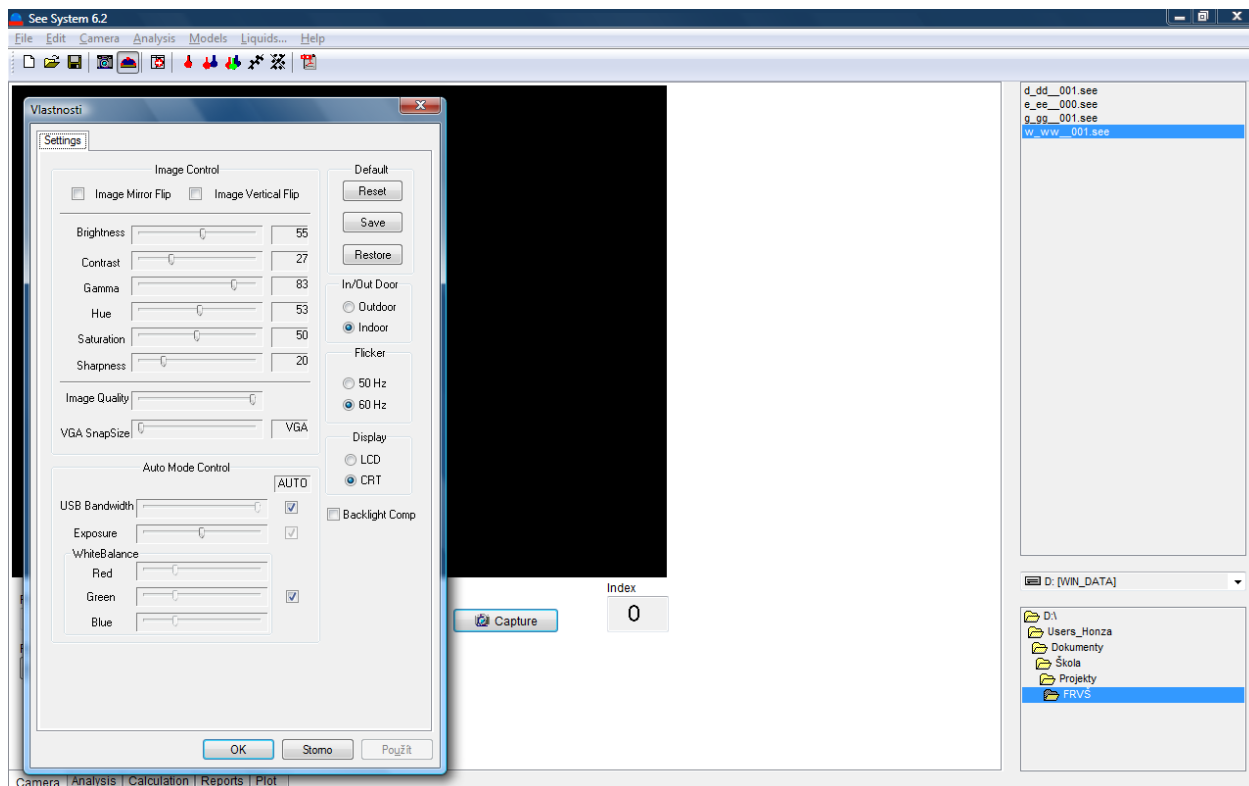
Na následujících obrázcích je popsán postup při stanovování volné povrchové energie pevných látek pomocí zařízení See System a obslužného softwaru See System 6.2 společnosti Advex Instruments.

Na prvním obrázku 1 vidíme základní záložku obslužného SW. Nalezneme zde adresářovou strukturu kde pomocí F7 vytvoříme pracovní adresář pro data úlohy (vpravo dole) a uložená měření (vpravo nahoře). V hlavním okně zvolíme vhodný název souboru (dle testovací kapaliny) a tlačítkem „Capture“ snímáme obraz testovací kapaliny na rozhraní. Tlačítkem „Multiple“ můžeme přepnout do režimu kontinuálního snímání s definovanou periodou „Period“.



Obrázek 1 Základní rozhraní SW See System 6.2. Panel souborového systému a ovládání snímání testovacích kapalin.

Pomocí živého náhledu testovaného vzorku umístíme testovací kapku (viz následující kapitola) do středu zorného pole kamery pomocí stranového posuvu supportu vzorků, zaostříme aparaturu pomocí předozadního posuvu supportu, případně můžeme provést změnu zvětšení obrazu kamery rotací objektivu kamery. Dále zvolíme vhodnou intenzitu osvětlení vzorku (kapky), jeho směr, příp. i barvu pomocí optické soustavy tak, abychom dosáhli co nejlepšího fázového kontrastu na rozhraní kapalina-substrát. Na obrázku 2 vidíme záložku nastavení zobrazovacího zařízení (F3). Zde nastavíme expoziční podmínky a obrazové korekce zobrazovacího zařízení, zejména pomocí voleb “Exposure”, “Brightness”, “Saturation” a “Sharpness”.

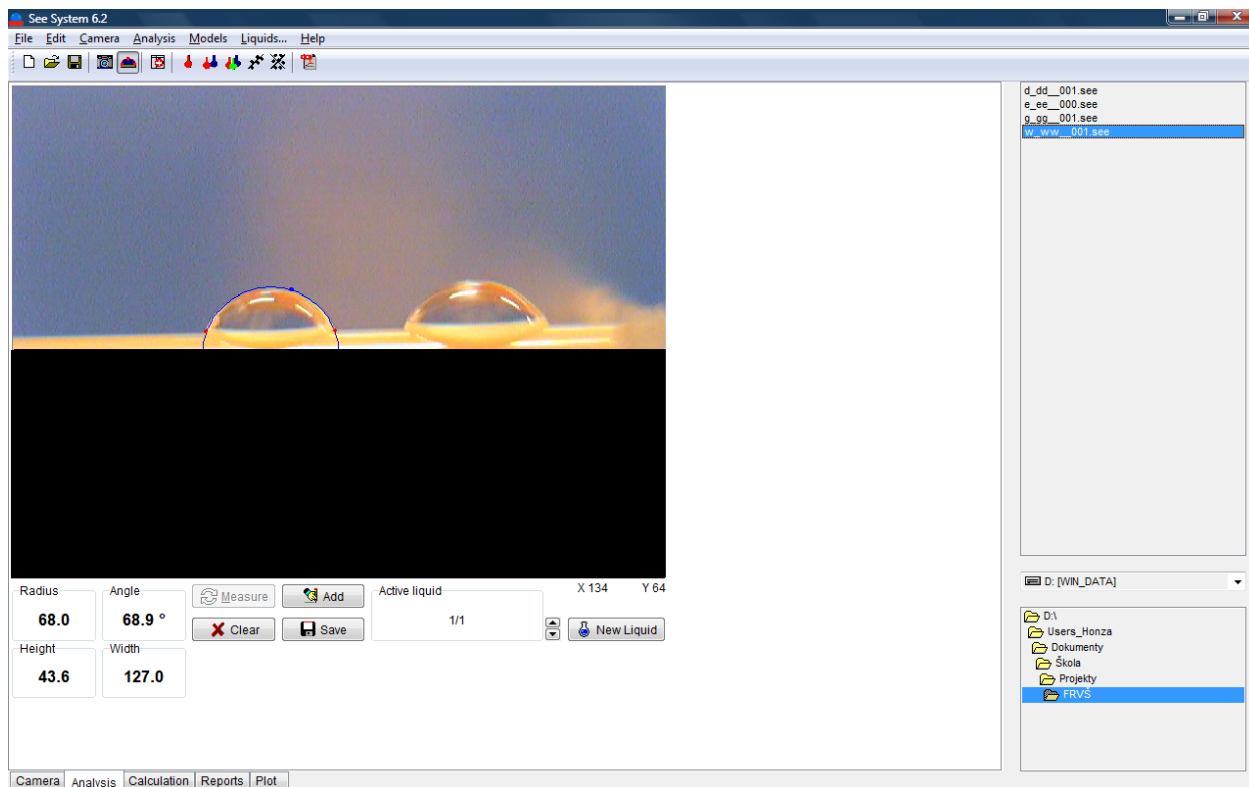


Obrázek 2 Rozhraní vlastností zobrazovacího zařízení (expoziční podmínky).

Po této justaci měřicí aparatury je aparatura připravena k použití. Postupně budeme usazovat kapky testovací kapaliny o objemu 2-10 μl a snímat její kontaktní úhel a to pro každou kapalinu nejméně 15 krát. Dle potřeby doostřujeme případně upravujeme světelné podmínky pro jednotlivé kapky.

Obrázek 3 zobrazuje záložku „Analysis“. Na této záložce vyhodnotíme kontaktní úhel kapaliny. V pravém rohu obrazovky zvolíme myší vyhodnocovaný soubor (kapku) a zvolíme novou kapalinu „New liquid“. Pomocí myši zvolíme na obraze kapky body dotyku kapky se substrátem (rovinu substrátu) a na menisku kapky zvolíme třetí bod „kružnice“, pomocí níž bude počítán kontaktní úhel. Vlivy gravitace zanedbáváme. Pravým tlačítkem myši můžeme opravovat polohu vložených bodů pro co nejlepší fit a tlačítkem „Add“ přidáme získaný kontaktní úhel do tabulky (záložka „Calculation“). Proměříme všechny kapky téže kapaliny (pomocí navigace v souborech v pravém panelu) a poté pro další testovací kapalinu vytvoříme „novou kapalinu“ v záložce „Calculation“ stisknutím tlačítka „New liquid“, zvolíme tuto novou kapalinu jako aktivní a postup zopakujeme do proměření všech kapalin.

Nyní máme změřen soubor hodnot kontaktních úhlů kapek všech testovacích kapalin v záložce „Calculation“. Přepneme se do této záložky (obrázek 4) a pomocí myši přiřadíme jednotlivé soubory měření testovacích kapalin (sloupce) databázi testovacích kapalin (v záhlaví jednotlivých sloupců s měřeními) a celý projekt uložíme pomocí položky „Save As..“ v menu „File“.



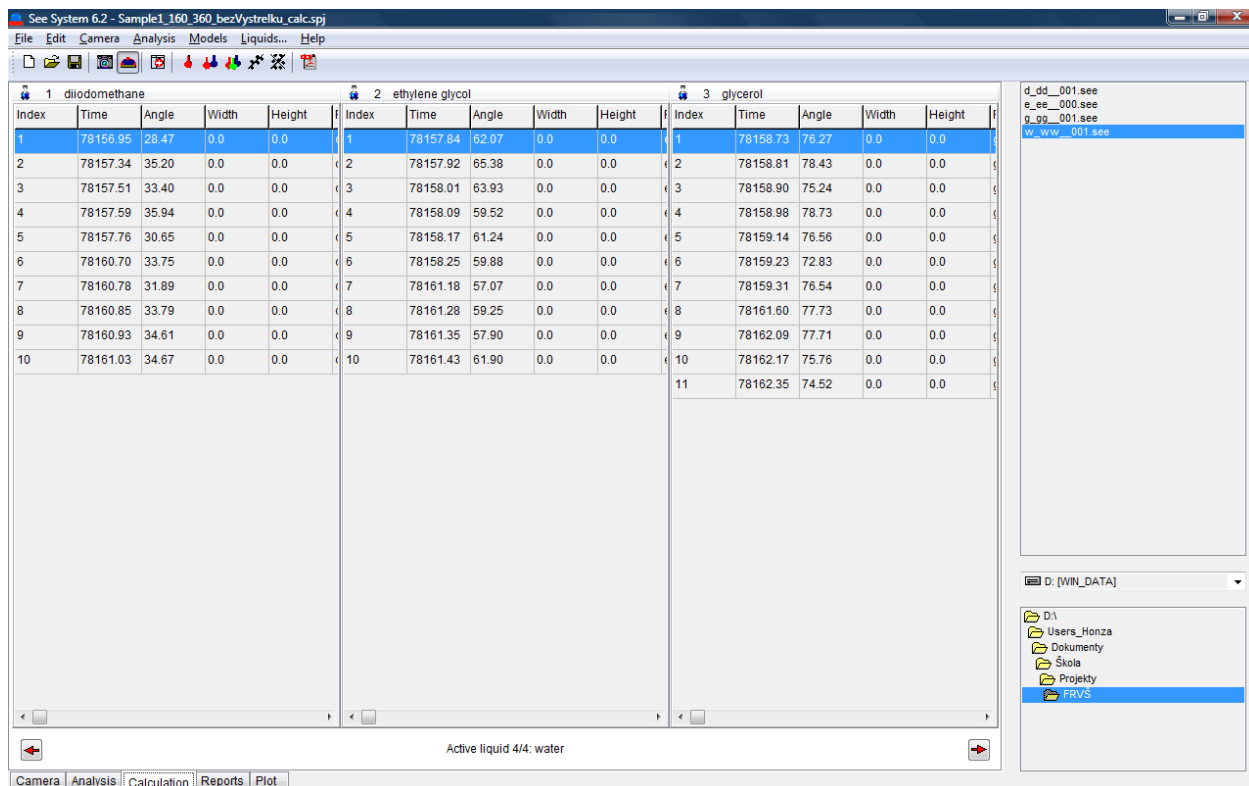
Obrázek 3 Rozhraní SW See System 6.2 pro analýzu kontaktního úhlu sejmutého pomocí tohoto SW.

V menu „Models“ zvolíme některý z jednodukapalinových modelů (Li-Neumann) a vyhodnotíme získaná data (záložka „Results“, obrázek 5). Nyní vidíme rozptýl hodnot kontaktních úhlů získaný statistikou analýzou vyhodnocených měření. Vrátime se do záložky „Calculation“ a pomocí myši postupně označíme a odstraníme (tlačítko Del) všechny hrubé chyby ve všech souborech měření. Tuto operaci několikrát iterativně provedeme, až se zbavíme všech hrubých chyb v souboru měření a celý projekt opět uložíme pod odlišným jménem pomocí položky „Save As.“ v menu „File“.

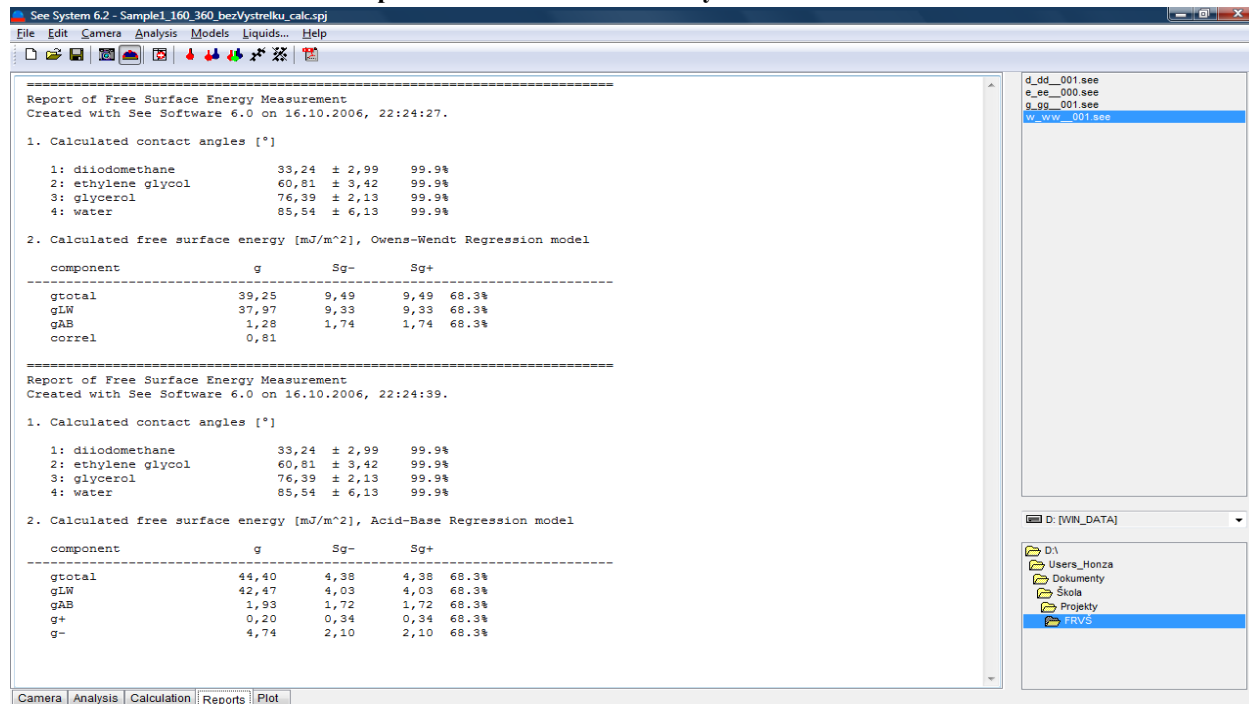
Poté zvolíme některý z vhodných modelů v menu „Models“ (viz příloha Modely) a provedeme vyhodnocení velikosti volné povrchové energie testovaného substrátu a její komponenty. Výsledek si uložíme zkopírováním dat ze záložky „Results“.

Poslední záložka (obrázek 6) obsahuje grafy odpovídající jednotlivým modelům (na obrázku je zobrazen tzv. Zismanův graf sloužící ke stanovení kritické povrchové energie pevné látky – viz příloha Modely)

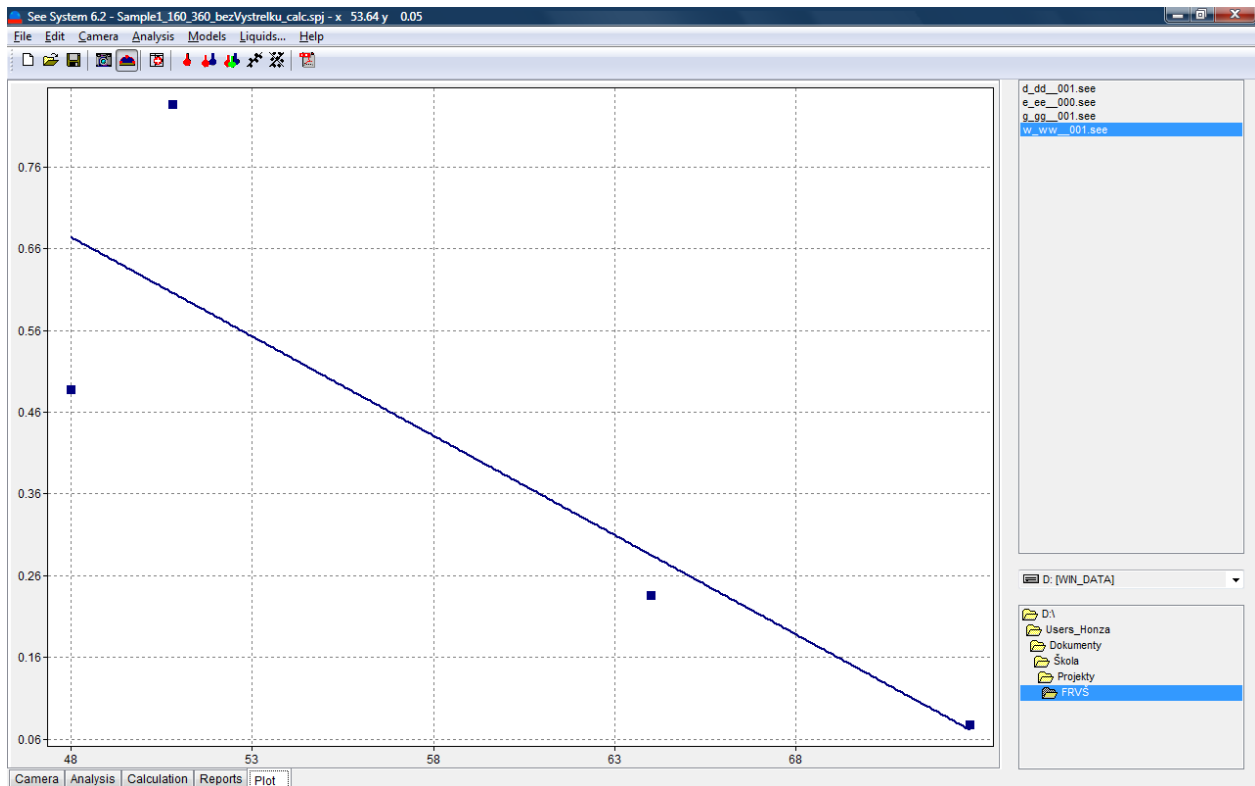
Učební text k úloze Určování volné povrchové energie – pro pedagogy SŠ



Obrázek 4 Rozhraní SW See System 6.2 pro přiřazení testovacích kapalin kapalinám v databázi SW a manipulaci se souborem naměřených kontaktních úhlů.



Obrázek 5 Rozhraní SW See System 6.2 pro vyhodnocení měření - statistika kontaktních úhlů testovacích kapalin a výsledky aplikace modelů pro stanovení volné povrchové energie pevné látky a jejích komponent na naměřená data.

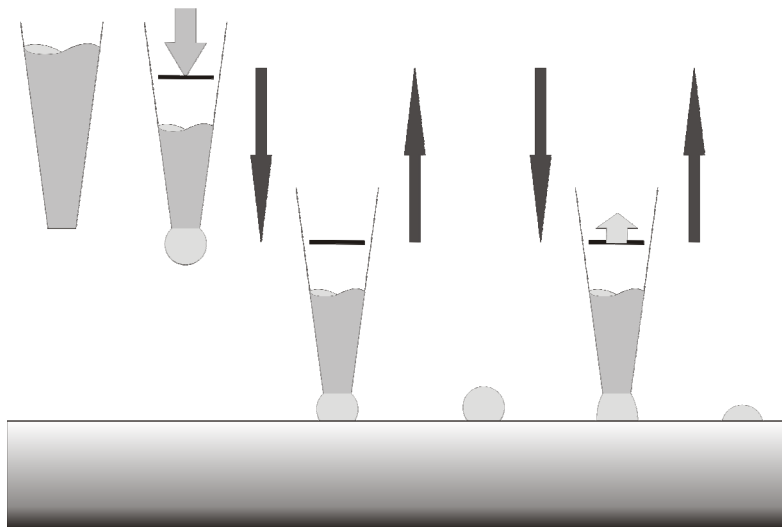


Obrázek 6 Rozhraní SW See System 6.2 pro zobrazení grafů fitování konkrétního modelu.

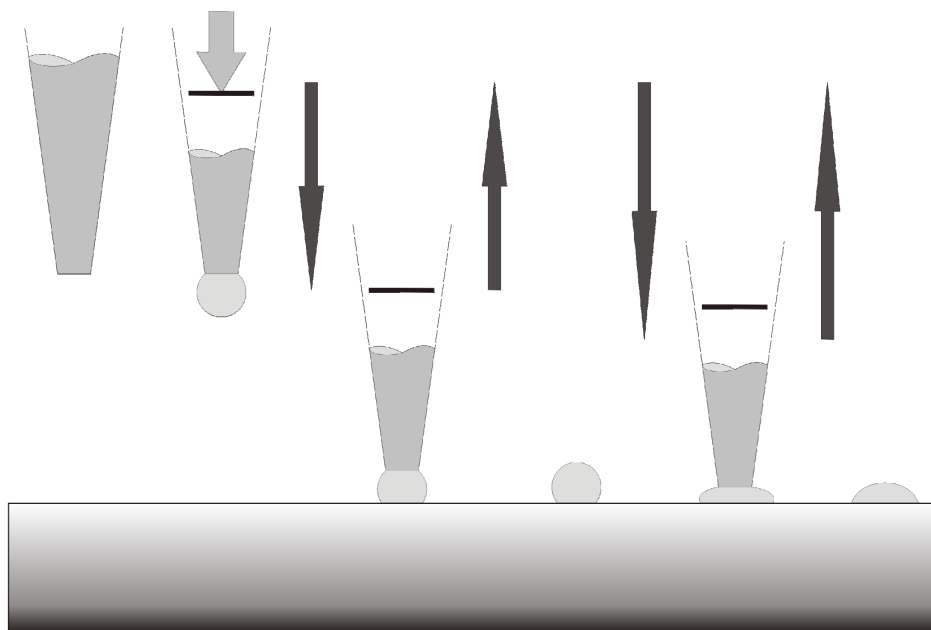
Způsoby správného usazování kapek testovací kapaliny

Mezi nejčastější chyby měření kontaktního úhlu patří deformace kapky při usazování:

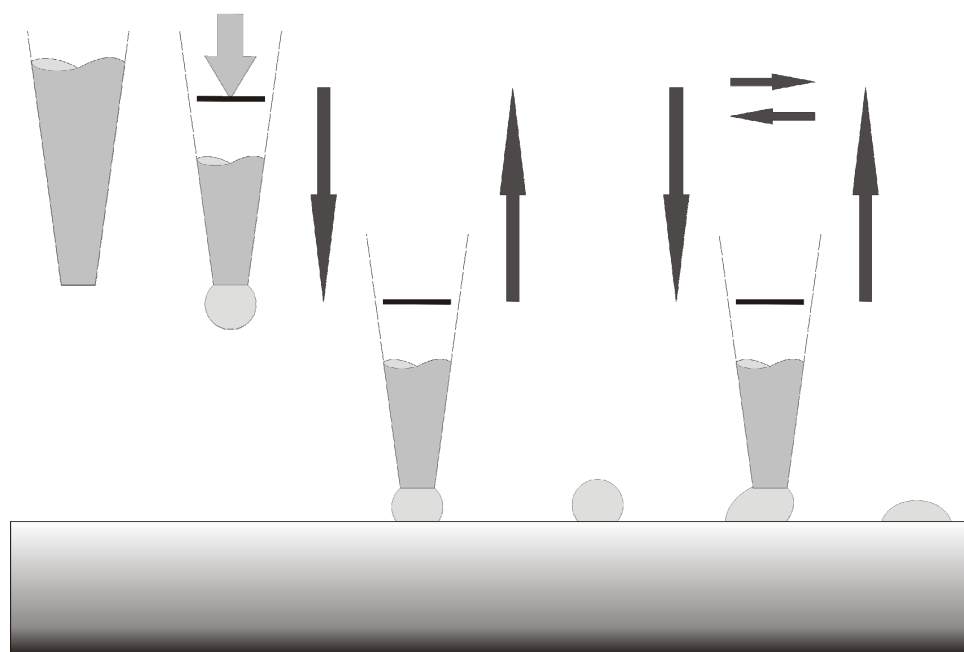
1. Odsátí kapaliny ze substrátu



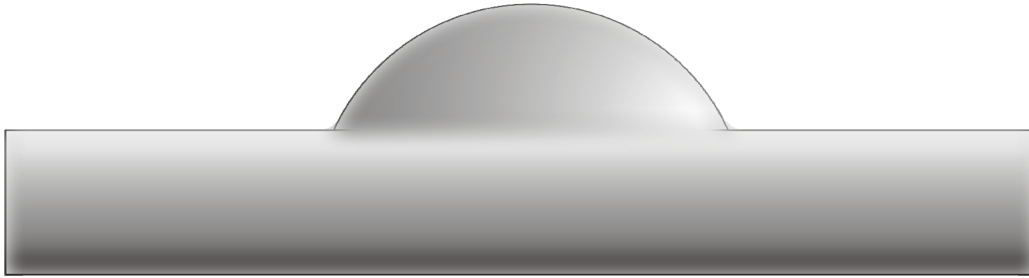
2. Deformace kapky ve vertikálním směru tlakem na kapku při usazování



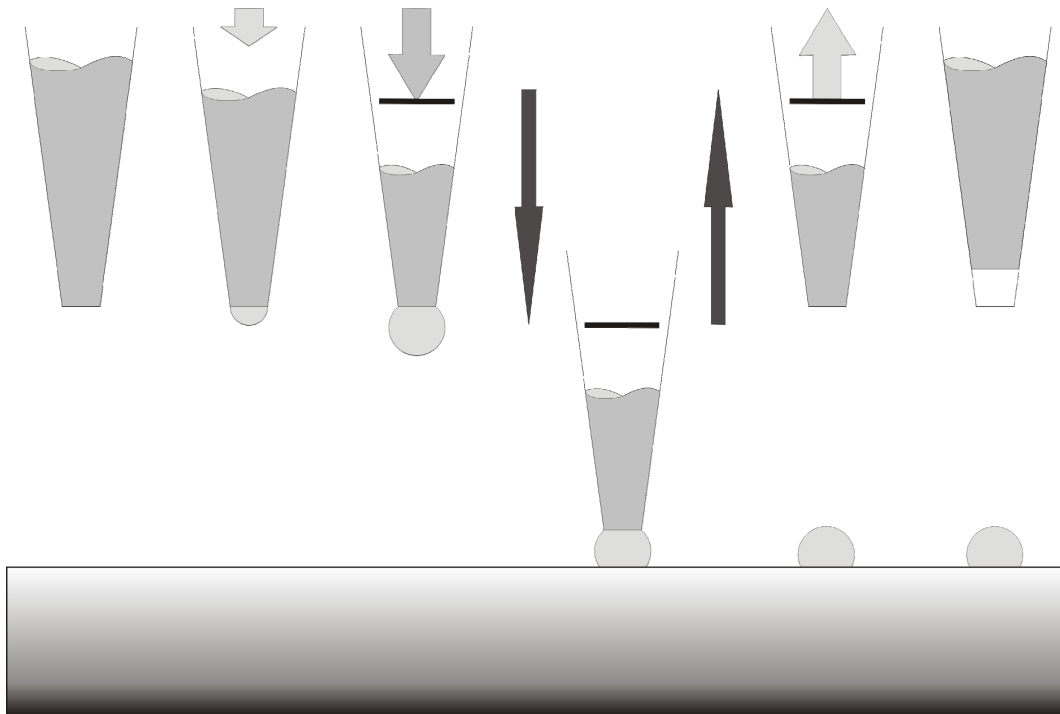
3. Deformace kapky v horizontálním směru smykem kapky při usazování



4. Vliv rozostření na stanovení kontaktního



5. Správné usazení kapky testovací kapaliny na testovaný povrch



On-line kontrola experimentálních podmínek

Prostředí LabVIEW

Vývojové prostředí LabVIEW (z angl. Laboratory Virtual Instruments Engineering Workbench) je produktem firmy National Instruments, která je největším výrobcem v oblasti virtuální instrumentace. Prostředí LabVIEW, někdy nazýváno též jako G-jazyk, je vhodné k programování systémů pro měření a analýzu signálů či řízení a vizualizaci technologických procesů různé složitosti. Výsledný program se nazývá Virtuální měřicí přístroj (Virtual Instrument, VI).

Grafický programovací jazyk použitý v LabVIEW (G-jazyk) je tzv. dataflow programming language, kdy je program zpracováván na základě toku dat. Běh programu je určen strukturou grafického blokového diagramu, ve kterém programátor spojuje vodiči uzlové body (funkce a operátory). Uzlové body zpracovávají proměnné, reprezentované vodiči, jakmile jsou dodána veškerá vstupní data potřebná k provedení operace daného uzlu.

Uživatelské rozhraní se pak tvoří v tzv. Předním panelu (Front panel), kde jsou k dispozici indikátory (grafy, LED diody, tabulky atd.) a ovládací prvky (tlačítka, posuvné stupnice atd.) pro vstup a výstup hodnot.

Měřicí zařízení a senzory

Na měření napětí je použita měřicí karta NI-USB-6009 připojená k počítači přes USB rozhraní, rozsah měřeného napětí je -10..10 V. Měřicí karta má 8 analogových vstupů, 2 analogové výstupy a 12 digitálních vstupů/výstupů. V našem případě funguje měřicí karta jako A/D převodník. Na analogové vstupy jsou připojeny senzory na měření tlaku, vlhkosti a teploty, které jsou napájeny externím zdrojem napětí.

Pro měření tlaku je použit senzor MPX4115A od firmy Motorola, jehož rozsah je 15 .. 115 kPa, výstupní napětí 0,2 .. 4,8 V, vstupní napětí je 5,1 V. Vztah mezi výstupním napětím a tlakem není lineární a je dán převodním vztahem: $U_{\text{vyst}} = (5,1 \times 0,009 \times p - 0,095)$ V, kde p je tlak v kPa.

Dva teplotní senzory LM35CZ od firmy National semiconductor jejichž rozsah je -55 °C .. +150 °C jsou napájeny také externím zdrojem, vstupní napětí je 12 V. Senzory jsou kalibrovány přímo ve stupních Celsia, přičemž 10 mV odpovídá 1 °C.

Poslední připojený senzor je CON-HYTE-ANA-10V od firmy Hygrosense instruments, který měří vlhkost vzduchu a zároveň teplotu. Vlhkost je měřena kapacitním polymerovým senzorem, který je kalibrován, přičemž 1 V odpovídá 10%. Teplotu je možno měřit v rozsahu 0 .. 50 °C, 0,2 V odpovídá 1 °C. Senzor je napájen 12 V.

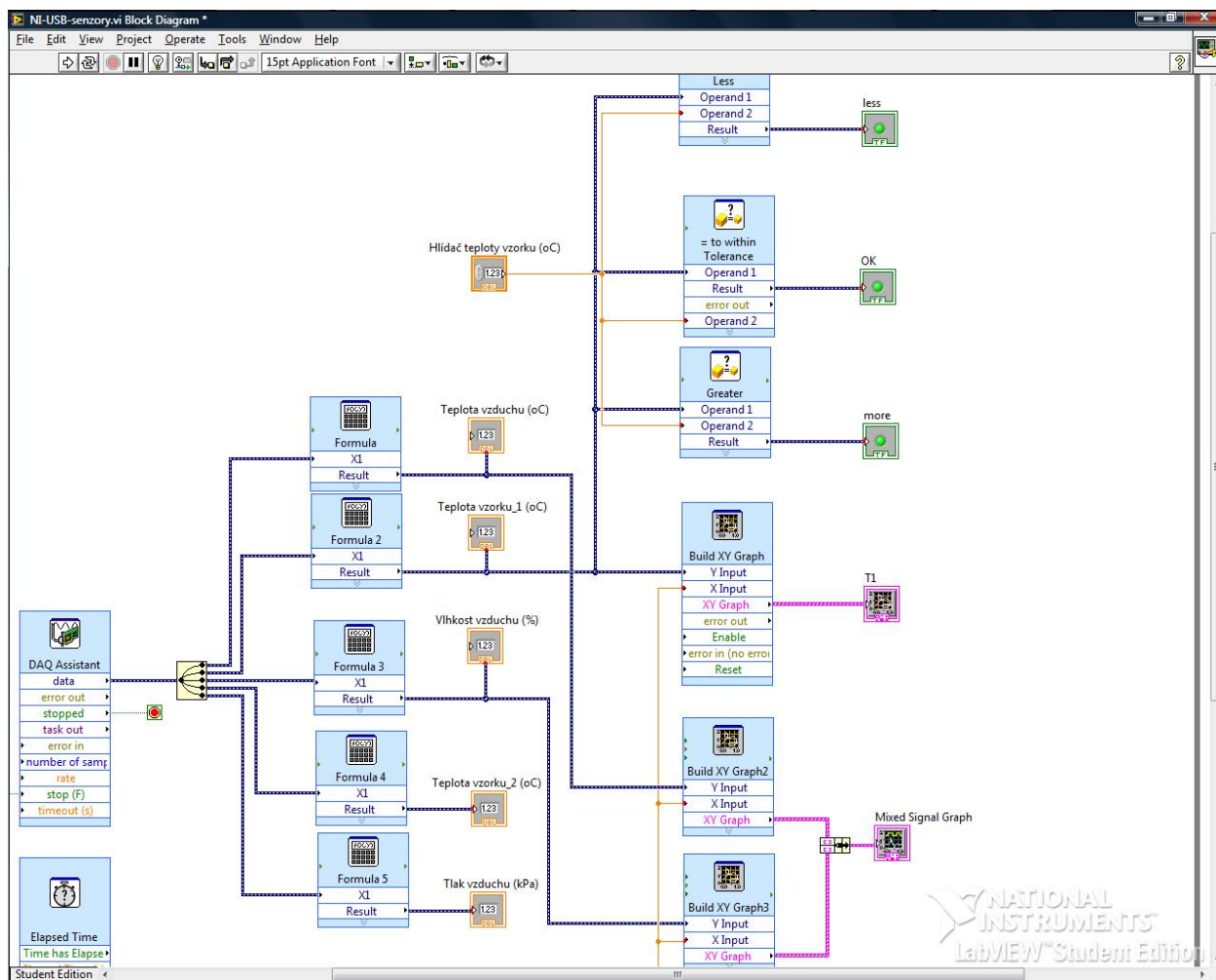
Blokový diagram

Blokový diagram (obrázek 7) se skládá z uzlových bodů a vodičů, které jsou uzavřeny do nekonečné smyčky. Smyčka může být přerušena signálem stop, který uživatel může poslat zmáčknutím tlačítka stop. Hlavní uzlový bod DAQ Assistant (DAQ = Data Acquisition) sbírá data ze všech senzorů. Výstupní data z tohoto uzlu jsou rozdělena podle senzorů a následně poslána do uzlů Formula, které převádí podle příslušných vztahů výstupní napětí na požadované

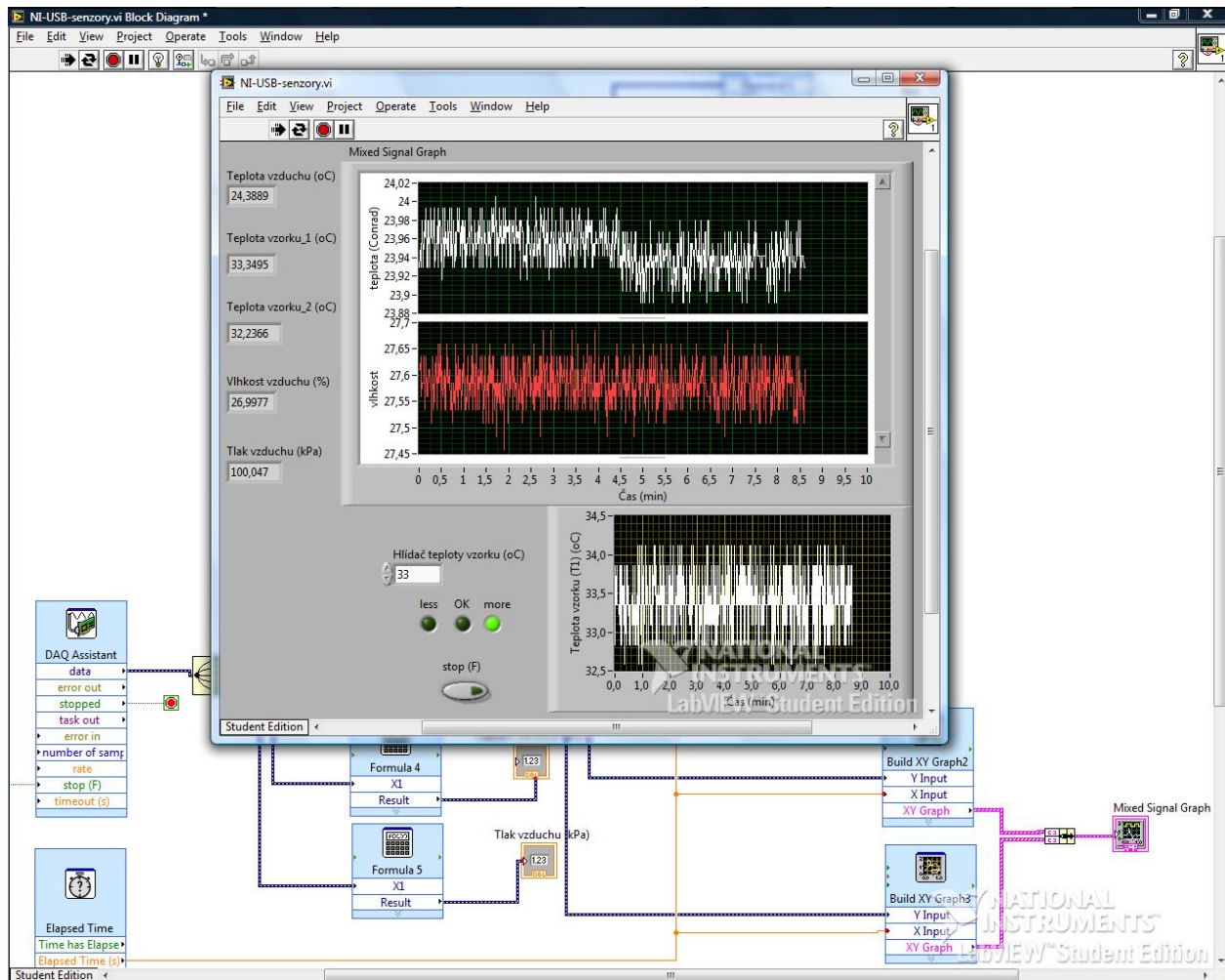
veličiny (tlak v kPa, teplota v °C atd.). Hodnoty jsou poté posílány na textový výstup a do grafů jako hodnoty na Y-ové ose. Hodnoty X-ových os grafů jsou posílány z uzlu Elapsed time, který má jako výstupní hodnotu naměřený čas. Hodnota teploty 1 je navíc poslána do operátorů, které ji porovnávají s uživatelem zadanou hodnotou a aktivují či deaktivují LED diody.

Popis programu

Po spuštění LabVIEW načteme program NI-USB-senzory.vi. Poté se zobrazí Front panel s uživatelským rozhraním, viz obrázek 8. Na pravé straně jsou textové indikátory, kde se zobrazují naměřené hodnoty teploty ze senzoru CON-HYTE-ANA-10V, teploty 1 a teplota 2 ze senzorů LM35CZ, které měří teplotu testovaného vzorku, vlhkost ze senzoru CON-HYTE-ANA-10V a tlak ze senzoru MPX4115A [kPa]. V horním grafu jsou zobrazeny závislosti vlhkosti a teploty (senzor CON-HYTE-ANA-10V) na čase. Ve spodním grafu je zobrazena závislost teploty 1 na čase. Vedle grafu je vstupní pole, do kterého se zadává hodnota teploty 1 (teplota testovaného vzorku), která je "hlídána" LED diodami, umístěné pod vstupním polem. Běh programu lze kdykoliv zastavit tlačítkem stop umístěným v pravém horním rohu.



Obrázek 7 Blokový diagram programu v LabVIEW.



Obrázek 8 Ovládací panel (Front panel) programu pro on-line kontrolu experimentálních podmínek.

Literatura:

- [1] Havlíček Josef, Vlach Jaroslav, Vlach Martin, Vlachová Viktorie, *Začínáme s LabVIEW, BEN - technická literatura (2008)*
- [2] <http://www.ni.com> – webová stránka výrobce měřicí karty a SW LabVIEW
- [3] on-line dostupné manuály k senzorům
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page - Wikipedia, the free encyclopedia that anyone can edit.

Praktická úloha – experimentální úkoly

Úkoly:

- Připojte aparaturu na měření volné povrchové energie k obslužné PC stanici a spusťte obslužný SW
- Připojte měřicí kartu NI k obslužné stanici PC a spusťte program pro on-line kontrolu experimentálních podmínek
- Vytvořte vzorky polykarbonátu (příp. skla) vhodné velikosti a připravte je pro měření volné povrchové energie (čištění vzorků)
- Umístěte testovací vzorek do aparatury a proveďte základní nastavení aparatury – zaostření, vhodnou volbu expozičních podmínek
- Nastavte objem kapky testovací kapaliny v rozmezí 2-10 μl na dávkovači kapalin a usadte testovací kapku na proměřovaný povrch
- Pomocí optického systému proveďte korekci osvětlení vzorku pro dosažení co nejlepšího kontrastu a ostrosti rozhraní testovací kapalina – substrát
- Proměřte časové závislosti kontaktního úhlu testovacích kapalin (voda, glycerol, diiodomethan) v rozsahu 0 – 60 s. Zvolte vhodný časový krok snímání
- Proměřte vliv teploty měřeného povrchu na časovou závislost kontaktního úhlu vody a glycerolu pro dvě různé teploty vzorku (pro ohřev vzorku použijte termostaticky regulovanou pec)
- Proměřte vliv velikosti objemu kapky testovací kapaliny na rozptyl hodnoty kontaktního úhlu (provedte pro vodu pro alespoň 3 různé velikosti objemu kapky a pro každý objem minimálně 10 kapek).
- S využitím získaných výsledků stanovte vhodnou velikost kapky testovací kapaliny a čas snímání kontaktního úhlu a určete volnou povrchovou energii polykarbonátu za teploty 20°C pomocí modelu OWRK a Acid-Base.

Ze získaných vyhodnocených dat zpracujte protokol o úloze, kde shrnete a provedete diskuzi vašich pozorování vlivu podmínek experimentu na správné stanovení kontaktního úhlu a z toho vyplývající správné stanovení volné povrchové energie testované pevné látky.

Příloha: Modely povrchových interakcí ke stanovení volné povrchové energie

Z kontaktních úhlů naměřených s jednou nebo více kapalinami se povrchová energie pevné látky γ_{s0} stanoví na základě modelu popisujícího mezimolekulové interakce mezi vrstvou pevné látky a kapalinou. Tyto interakce mohou být obecně různého druhu – existuje proto řada modelů lišících se započtenými interakcemi a tedy i jejich použitelností s různými kapalinami a povrchy. Složitější model obvykle vyžaduje měření kontaktního úhlu s více kapalinami, je však univerzálnější a dává informace nejen o celkové povrchové energii, ale také o jejích komponentách odpovídajících započteným interakcím.

Komponentní modely

Fowkesův model

Fowkesův model je základem i pro další modely. Podle něj je volná povrchová energie tvořena nezávislými aditivními komponentami

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^i + \gamma^h + \gamma^{ab} + \dots, \quad (1)$$

kde γ^d je část odpovídající Londonovým disperzním silám (mezi fluktuujícími dipóly), γ^p Keesomovým silám (mezi trvalými dipóly), γ^i Debyeovým silám (mezi trvalým a indukovaným dipólem), γ^h vodíkovým vazbám a γ^{ab} acidobazickým interakcím atd. Obdobně aditivní je i práce adheze W_a . Omezením se na univerzálně přítomné Londonovy disperzní síly a aplikací Berthelotova kombinačního pravidla

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}. \quad (2)$$

Po dosazení do Youngovy-Dupreho rovnice obdržíme konečný vztah

$$(1 + \cos \Theta)\gamma_l = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}. \quad (3)$$

Ke stanovení neznámé hodnoty γ_{sv}^d postačuje měření kontaktního úhlu s jednou nepolární kapalinou.

Model OWRK (Owens-Wendt-Rable-Kaeble)

Model OWRK kromě disperzních Londonových sil započítává i vliv vodíkové vazby. Celková povrchová energie má potom dvě složky

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p. \quad (4)$$

První z nich je označována jako disperzní (je tvořena převažující Londonovou disperzní interakcí) a druhá jako nedisperzní - polární složka (tvořená zejména interakcí vodíkových vazeb). Mezifázová povrchová energie se stanoví obdobně jako

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}), \quad (5)$$

tedy předpokládá se opět platnost Berthelotova kombinačního pravidla geometrických průměrů a výsledný model má tvar

$$(1 + \cos \Theta) \gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}). \quad (6)$$

Ke stanovení obou komponent povrchové energie je zapotřebí měření kontaktního úhlu se dvěma kapalinami.

Regresní model OWRK

Rovnici (6) lze snadno přepsat do tvaru

$$\frac{1 + \cos \Theta}{2} \frac{\gamma_{l_i}}{\sqrt{\gamma_{l_i}^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_{l_i}^p}{\gamma_{l_i}^d}}. \quad (7)$$

který lze chápat jako zápis obecné rovnice přímky

$$y = \beta_0 + \beta_1 x. \quad (8)$$

Fitováním rovnice (7) s různými kapalinami obdržíme věrohodnější výsledky pro komponenty γ_s^d a γ_s^p .

Acidobazický model

Obdobně jako u modelu OWRK AB teorie předpokládá, že má volná povrchová energie dvě komponenty

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}, \quad (9)$$

kde γ^{LW} - nepolární Lifshitzovy-Van der Waalsovu, zahrnující všechny van der Waalsovy síly (převažující Londonovu disperzní interakci a dále Debyeho dipól-dipólovou a Keesomovu interakci, které jsou v tomto modelu považovány též za nepolární interakce) a γ^{AB} polární acidobazickou komponentu, která je ve většině případů tvořena interakcí vodíkových vazeb, ale např. i vazbami kovalentními.. γ^{AB} může být dále vyjádřena pomocí acidické (elektron akceptorové) γ^+ a bazické (elektron donorové) γ^- komponenty

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}. \quad (10)$$

Mezifázová energie potom může být vyjádřena ve tvaru

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (11)$$

a po dosazení do rovnic Youngovy a Duprého rovnic dostaneme

$$(1 + \cos \Theta) \gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-}). \quad (12)$$

Zatím co pro nepolární interakce platí aditivita interakcí, pro polární interakce toto neplatí, neboť polární interakce jsou intrinzicky asymetrické. Acid-base komponenta je určena jako geometrický průměr elektron donorové a elektron akceptorové složky. V přístupu acid-base teorie však nelze stanovit absolutní hodnoty těchto složek - existuje zde tedy problém vhodného škálování. Jako základní (referenční) se v přístupu van Osse, Gooda a Chaudry (tvůrců acid-base teorie) bere hodnota stanovená pro vodu - 25,5 mN/m² pro obě složky. Užitím této stupnice vykazuje většina povrchů pevných látek (uvedených v literatuře) převážně zásaditý charakter.

Ke stanovení všech komponent povrchové energie je zapotřebí měření kontaktního úhlu se třemi různými kapalinami. Je výhodné, je-li jedna z kapalin nepolární (např. dijódimetan), neboť měření s touto kapalinou jednoznačně určí disperzní část povrchové energie.

Regresní acidobazický model

Podobně jako u modelu OWRK lze rovnici (12) přepsat do tvaru

$$\frac{(1 + \cos \Theta_i) \gamma_i}{2 \sqrt{\gamma_i^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+} \sqrt{\frac{\gamma_i^-}{\gamma_i^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^-} \sqrt{\frac{\gamma_i^+}{\gamma_i^{LW}}}, \quad (13)$$

ve kterém zlomky obsahují pouze známé parametry testovacích kapalin. Rovnice má formu multilineárního regresního modelu se dvěma nezávislými proměnnými

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 z. \quad (14)$$

Její fitováním s více kapalinami (> 3) lze opět dostat spolehlivější hodnoty povrchové energie. Oproti tříkapalinové metodě je regresní metoda stabilnější a odolnější vůči špatnému výběru testovacích kapalin.

Modely založené na využití a modifikaci stavové rovnice

Wuův model harmonického průměru

Wuův model opět rozlišuje disperzní γ^d a polární γ^p složku povrchové energie. Místo geometrického průměru modelu OWRK však ve vztahu pro mezifázovou energii používá

průměr harmonický:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (15)$$

Komponenty povrchové energie se potom určují z měření se dvěma kapalinami ze vztahu

$$(1 + \cos \Theta) \gamma_l = 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right). \quad (16)$$

Wuova rovnice stavu

Wuův jednodukapalinový model předpokládá mezifázovou energii ve tvaru

$$\gamma_{sl} = \gamma_c + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_c \gamma_l}. \quad (17)$$

Dosažením do Youngovy-Duprého rovnice pro γ_c obdržíme

$$\gamma_c = \frac{(1 + \cos \Theta)^2}{4} \gamma_l. \quad (18)$$

Vztah (17) je formálně shodný s Fowkesovým. Povrchová energie pevné látky se však stanoví jako

$$\gamma_s = \max(\gamma_{c_i}). \quad (19)$$

Je tedy zapotřebí uskutečnit měření s více kapalinami.

Liův-Neumannův model

Liův-Neumannův model je zpřesněním Wuovy rovnice stavu. Pro mezifázovou energii byl navržen vztah

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} \exp^{-0,0001247(\gamma_l - \gamma_s)^2}, \quad (20)$$

který vede na modifikovanou rovnici stavu

$$\gamma_c = \frac{(1 + \cos \Theta)^2}{4} \gamma_l \exp^{0,0002494(\gamma_l - \gamma_s)^2}. \quad (21)$$

Kwokův-Neumannův model

Kwokův-Neumannův model z exponenciely bere první dva členy Taylorova rozvoje

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} [1 - 0,0001057(\gamma_l - \gamma_s)^2]. \quad (22)$$

Výsledný vztah je tedy

$$\gamma_c = \frac{(1 + \cos \Theta)^2}{4} \frac{1}{[1 - 0,0001057(\gamma_l - \gamma_s)^2]^2}. \quad (23)$$

Rovnice (21) a (23) je výhodné řešit iteračně. Jako počáteční odhad γ_s se vezme výsledek Wuovy rovnice stavu (18), který se použije pro výpočet opravného faktoru a tento postup se opakuje až do dosažení požadované přesnosti.

Zismanův model

Zismanův model umožňuje stanovit kritickou celkovou povrchovou energií γ_c . Změříme-li kontaktní úhel přisedké kapky s více kapalinami, vyneseme závislosti

$$\cos \Theta = f(\gamma_l) \quad (24)$$

obdržíme tzv. Zismanův graf, který má často lineární průběh. Extrapolací k nulovému kontaktnímu úhlu

$$\cos 0^\circ = f(\gamma_c) \quad (25)$$

získáme kritickou povrchovou energii pevné látky. Prokládá se obvykle závislost ve tvaru

$$\cos \Theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l), \quad (26)$$

kde b je konstanta charakteristická pro daný výběr kapalin. Tento model však zanedbává efekty jako je např. tzv. tlak šíření (spreading pressure) a nedokáže sledovat průběh závislosti $\cos \Theta = f(\gamma_l)$ pro velké povrchové energie (napětí) testovacích kapalin. V literatuře proto můžeme nalézt jeho modifikace, např. nahrazení lineární závislosti odmodninnou.