

FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM

Experimentální metody

Zpracovali: Radek Horňák, Jan Slaný, Lukáš Vrána

Naměřeno: 17. května 2022

Obor: Fyzika plazmatu

Skupina: Pá 8:00

Testováno:

Úloha: Měření povrchové energie

1. Úvod

Povrchová energie je práce W , kterou je potřeba vykonat pro vznik jednotky plochy A :

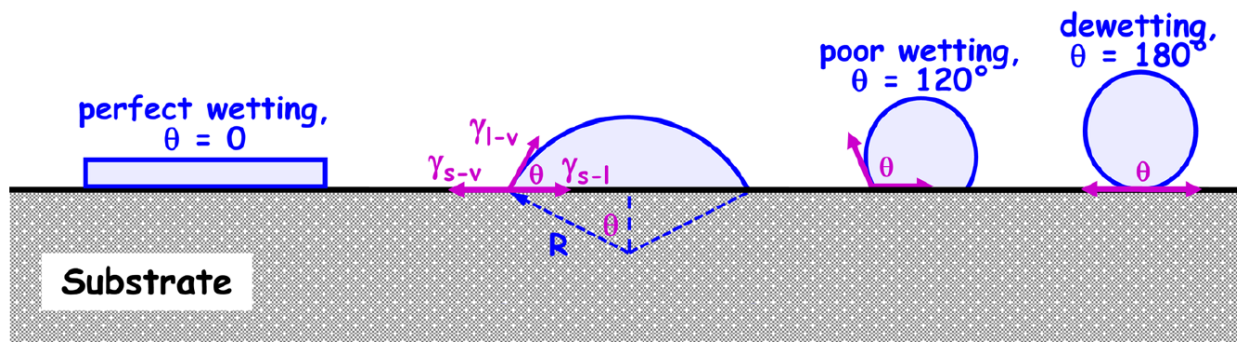
$$W = \gamma \Delta A \quad (1)$$

Na rozhraní pevné látky, kapaliny a plynu jsou přítomná tři povrchová napětí: γ_{sv} je povrchové napětí mezi pevnou látkou a párou, γ_{lv} je povrchové napětí mezi kapalinou a párou, γ_{sl} je povrchové napětí mezi pevnou látkou a kapalinou. Kontaktní úhel θ je úhel měřený v kapalině na tomto rozhraní, viz obr. 1.

Povrchová energie materiálu je úměrná přilnavosti či fixaci na daný povrch. V praxi to znamená, že požadujeme vysokou povrchovou energii pro dobrou adhezi tiskařské barvy, lepidel, laků či nátěrů. Nízká povrchová energie je užitečná např. u skel na autě nebo u kuchyňského nádobí (pánví). Povrchová energie je vlastností materiálu, ale také jeho znečištěním, např. otisky prstů mohou snížit povrchovou energii.

Existuje několik metod, jak povrchovou energii určit. Nejjednodušší jsou fixy, které jsou kalibrované pro danou hodnotu povrchové energie. Pokud fix zanechá na povrchu malé kapičky, znamená to, že povrch má nižší povrchovou energii než je uvedená hodnota na fixu. Tato metoda se nejčastěji užívá v průmyslu, kde požadujeme, aby výrobek měl nižší (nebo vyšší) povrchovou energii než daná hodnota. Podobnou metodou jsou testovací inkousty. Jejich princip je stejný jako u fixů, kapalinu nanášíme štětečkem na povrch. Fixy ani inkousty nepotřebují přívod elektriny či počítač, jsou ale drahé a mají krátkou životnost (3 až 6 měsíců).

Kapková metoda je založena na sledování tvaru kapky testovací kapaliny usazené na povrchu vzorku. Testovací kapaliny nesmí reagovat se vzorkem, musí mít známé a stálé parametry, neměly by



Obrázek 1: Ilustrace povrchového napětí γ a kontaktního úhlu θ .

být toxické, nesmí se rychle vypařovat a jejich povrchové napětí musí být vyšší než povrchová energie pevné látky. Výhodou této metody je určení hodnoty povrchové energie včetně chybové analýzy dle použitých modelů. Mezi chyby měření patří špatně usazená kapka, špatný fit profilu kapky, nehomogenita vzorku, sejmutí profilu před dosažením termodynamické rovnováhy, kontaminace měřicích kapalin aj.

2. Praktická část

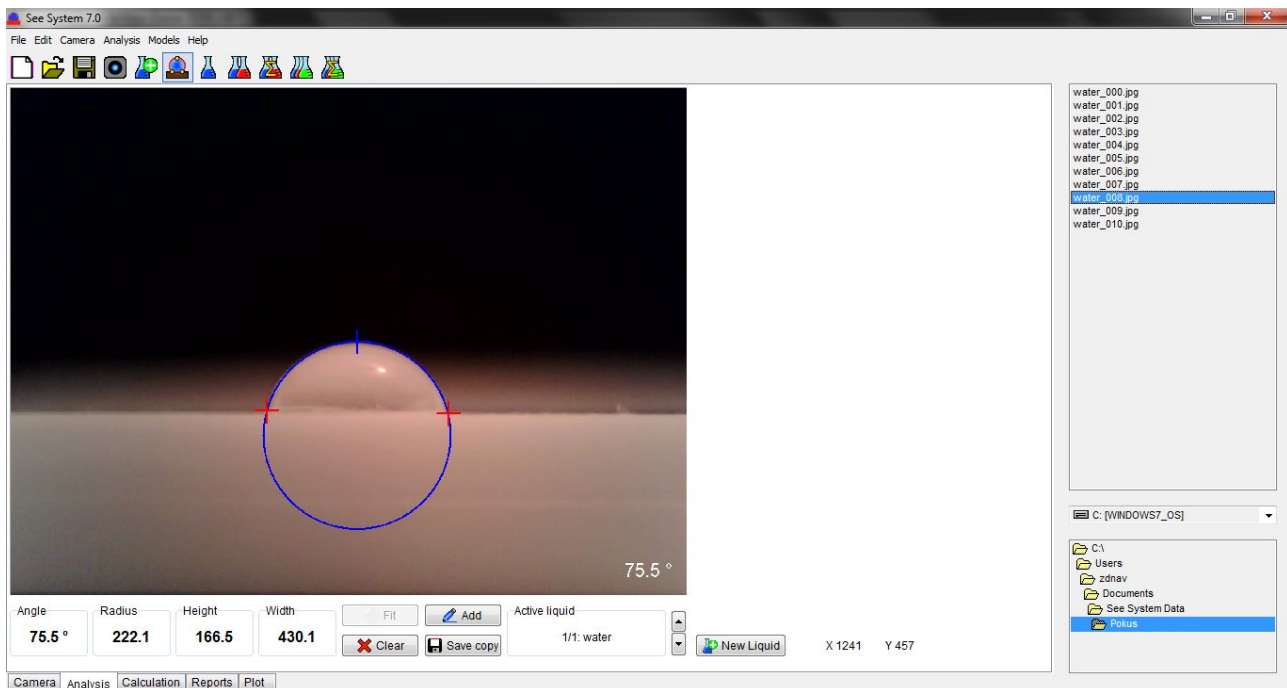
2.1. Měření kontaktního úhlu

Pro měření povrchové energie byl použit přístroj See System, který můžeme vidět na obr. 2. Přístroj je složen ze stolku o velikosti 10×10 cm, který lze dvěma stavěcími šrouby posouvat do všech směrů, a 2Mpix kamery, která snímá povrch. Na stůlek se položí substrát, jehož povrchovou energii chceme zkoumat. Mikropipetou se nanese na povrch kapka a stůlek se stavěcími šrouby naladí tak, aby kamera ostře snímala kapku na povrchu. Přístroj je připojen USB portem k počítači, který pomocí příslušného softwaru dokáže ovládat kameru. Jakmile je kapka ostře vidět, přes software uložíme fotku z kamery a dále zpracujeme. Na kapce zvolíme ručně tři body – dvě na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn a třetí bod na vrcholu kapky, čímž určíme kontaktní úhel pro danou testovací kapalinu, viz obr. 3. Pokud toto uděláme pro kapky alespoň dvou různých kapalin, software dokáže spočítat povrchovou energii pomocí běžných modelů.

Měřili jsme povrchovou energii tetfluonu. Před měřením jsme povrch očistili isopropylalkoholem. Následně jsme měřili kontaktní úhel šesti testovacích kapalin: voda, etylenglykol, diiodometan, glycerol, formamid, α -bromnaftalen. U každé kapaliny jsme naměřili kontaktní úhel 10 kapek, viz tabulka 1. Pro výpočet povrchové energie jsme použili několik metod, které se liší svou komplikovaností, ale také určením pro dané povrchy.



Obrázek 2: Přístroj See System pro měření kontaktního úhlu kapky a určení povrchové energie.



Obrázek 3: Ukázka třibodového určení kontaktního úhlu pomocí See System softwaru.

2.2. Zismanova metoda

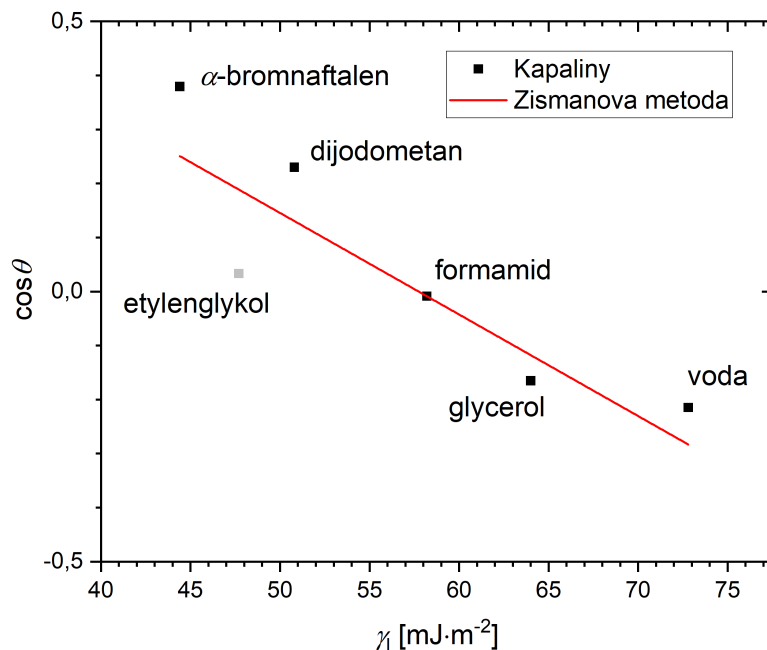
Zismanova metoda je založena na vynesení závislosti $\cos \theta = f(\gamma_l)$ do grafu. Po naměření kontaktních úhlů θ pro několik kapalin se známou hodnotou povrchové energie γ_l (tab. 1) můžeme fitovat závislost rovnicí

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l) \quad (2)$$

ze které získáme hodnotu celkové povrchové energie γ_c . Tento fit jsme pro ukázkou provedli na obr. 4. Z fitu jsme vyřadili etylenglykol, jelikož jeho ponechání vedlo k nesmyslným hodnotám. Ze závislosti určená celková povrchová energie je $\gamma_c = (4,5 \pm 11,5) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Software měřicího přístroje určil $\gamma_c = (5,7 \pm 16,9) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Z chyb měření lze vidět, že tato metoda není pro určení povrchové energie teflonu vhodná.

Tabulka 1: Naměřený kontaktní úhel θ a tabelované povrchové napětí γ_l testovacích kapalin [1].

kapalina	Kontaktní úhel θ [deg]	γ_l [$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$]
destilovaná voda	102 ± 4	72,8
etylenglykol	88 ± 4	47,7
dijodometan	77 ± 4	50,8
glycerol	99 ± 6	64,0
formamid	91 ± 2	58,2
α -bromnaftalen	68 ± 3	44,4



Obrázek 4: Závislost $\cos \theta = f(\gamma_l)$ pro určení γ_c Zismanovou metodou.

2.3. Li-Neumann metoda

Li-Neumann metoda je založená na stavové rovnici $W_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$. Výsledný tvar rovnice pro výpočet Li-Neumann metodou je

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right)^{1/2} e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (3)$$

Software See System určil hodnotu povrchové energie teflonu pro každou kapalinu (tab. 2), jejich aritmetický průměr je $\gamma_c = (20,6 \pm 1,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabulka 2: Softwarem určené povrchové energie teflonu pomocí Li-Neumann metody.

kapalina	Povrchová energie γ_c [mJ · m ⁻²]
destilovaná voda	21,6 ± 2,1
etylenglykol	16,4 ± 2,1
dijodometan	23,3 ± 2,1
glycerol	18,7 ± 3,5
formamid	20,3 ± 1,6
α -bromnaftalen	23,5 ± 1,4

2.4. Kwok-Neumann metoda

Pro Kwok-Neumann metodu, která stejně jako předchozí Li-Neumann metoda vychází ze stavové rovnice $W_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$, platí rovnice

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right)^{1/2} (1 - 0,0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad (4)$$

Obdobným způsobem jako v předchozích případech software určil hodnotu povrchové energie teflonu pro každou kapalinu (tab. 3), jejich aritmetický průměr je $\gamma_c = (20,3 \pm 1,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabulka 3: Softwarem určené povrchové energie teflonu pomocí Kwok-Neumann metody.

kapalina	Povrchová energie γ_c [mJ · m ⁻²]
destilovaná voda	21,5 ± 1,8
etylenglykol	16,1 ± 2,1
dijodometan	22,9 ± 2,3
glycerol	18,4 ± 3,0
formamid	19,9 ± 1,5
α -bromnaftalen	23,2 ± 1,6

2.5. Wu metoda

Následující tři modely jsou založeny na Fowkesovy teorii a jsou považovány za moderní modely. Fowkesova teorie bere v úvahu všechny síly, které působí mezi kapalinou a pevnou látkou

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots \quad (5)$$

Wu odvodil metodu kombinující harmonický a geometrický průměr. Tato metoda je vhodná pro vysoce energetické povrchy, pro teflon tedy také není vhodná. Povrchovou energii $\gamma_c = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ určuje z rovnice

$$(1 + \cos \theta) \gamma_1 = 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_1^d}{\gamma_s^d + \gamma_1^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_1^p}{\gamma_s^p + \gamma_1^p} \right) \quad (6)$$

Software See System určil hodnotu povrchové energie teflonu pro každou kapalinu (tab. 4), kde jejich aritmetický průměr je $\gamma_c = (15,0 \pm 1,6) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabulka 4: Softwarem určené povrchové energie teflonu pomocí Wu metody.

kapalina	Povrchová energie γ_c [mJ · m ⁻²]
destilovaná voda	11,2 ± 1,8
etylenglykol	12,8 ± 2,1
dijodometan	19,2 ± 2,3
glycerol	11,2 ± 3,0
formamid	14,2 ± 1,5
α -bromnaftalen	21,1 ± 1,6

2.6. Owens-Wendtova regresní metoda

Rozšiřuje Fowkesovu teorii, kde interakční energie sil je vyjádřena jako geometrický střed polárních a disperzních komponent kapaliny a pevné látky. Po naměření kontaktního úhlu několika kapalin software určí povrchovou energii pomocí regresní metody:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}} \quad (7)$$

Celková povrchová energie je $\gamma_c = (19,0 \pm 3,1) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, přičemž software dokáže určit i složky povrchové energie – Lifshitz Van der Waalsovu a acidobazickou: $\gamma^{LW} = (18,3 \pm 3,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, respektive $\gamma^{AB} = (0,7 \pm 0,7) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

2.7. Acidobazická regresní metoda

Acidobazická metoda předpokládá, že celková povrchová energie je složena z Lifshitz Van der Waalsovy a acidobazické složky $\gamma_c = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$. Do acidobazické složky patří kovalentní, iontové a kovové síly,

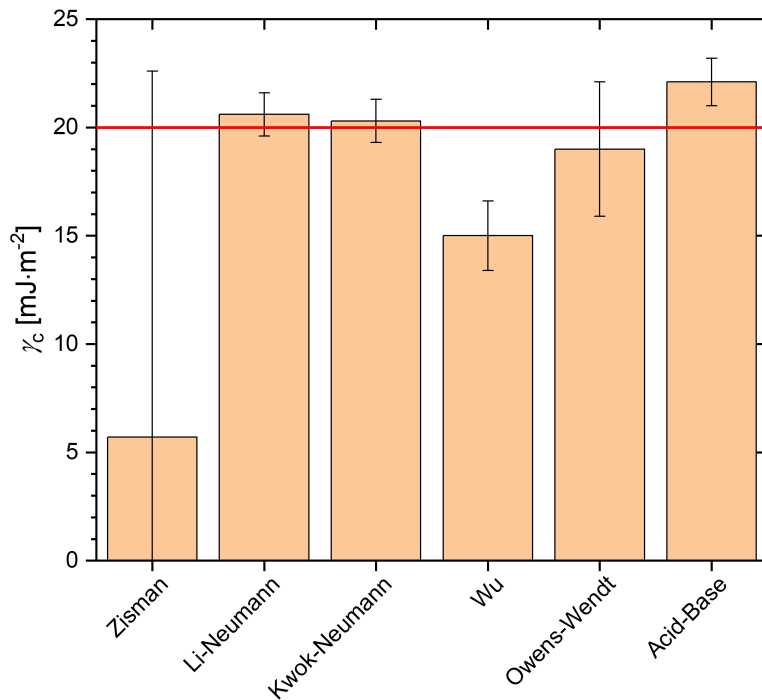
do Van der Waalsovy síly jsou zahrnuty coulombovské, indukční, disperzní a další. Určení povrchové energie z naměřených kontaktních úhlů θ probíhá regresní metodou:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^{\text{LW}} \gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right) \quad (8)$$

Celková povrchová energie vypočítána softwarem $\gamma_c = (22,1 \pm 1,1) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Lifshitz Van der Waalsova a acidobazická složka jsou rovny $\gamma^{\text{LW}} = (20,4 \pm 0,9) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma^{\text{AB}} = (1,7 \pm 0,6) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

2.8. Srovnání metod

Na obr. 5 jsme vynesli srovnání metod včetně odchylek a tabulkové hodnoty $\gamma_c = 20,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [2]. Sledujeme, že Zisman a Wu jsou nevhodné a nepřesné metody pro určení povrchové energie teflonu, zatímco ostatní metody jsou vyhovující, přičemž Li-Neumann a Kwok-Neumann jsou velmi přesné, v případě, že nedošlo při měření k chybám uvedených v úvodní části.



Obrázek 5: Srovnání výsledků jednotlivých metod určení povrchové energie teflonu γ_c , červená vodorovná čára značí tabulkovou hodnotu pro teflon $\gamma_c = 20,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [2].

3. Závěr

V této úloze jsme se zabývali měřením povrchové energie γ_c . Konkrétně jsme měřili povrchovou energii teflonu kapkovou metodou pomocí přístroje See System. Pro výpočet povrchové energie jsme použili několik metod, vstupními parametry pro výslednou hodnotu byly námi naměřené kontaktní úhly šesti různých kapalin. První metodou byla Zismanova. Pro ni jsme ke srovnání s hodnotou $\gamma_c = (5,7 \pm 16,9) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ získanou ze softwaru See Systemu nafitovali danou závislost i ručně, přičemž nám vyšlo $\gamma_c = (4,5 \pm 11,5) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Obě hodnoty se v rámci chyby shodují, ta je ovšem příliš velká a tato metoda se tedy jeví jako nevhodná. Z Li-Neumannovy metody vychází $\gamma_c = (20,6 \pm 1,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Kwok-Neumannova metoda dává v rámci chyby stejný výsledek $\gamma_c = (20,3 \pm 1,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, což je očekávané, protože obě metody vychází ze stejné stavové rovnice. Zároveň odpovídají tabulkové hodnotě $\gamma_c = 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [2]. Výpočtem z Wu metody jsme získali hodnotu $\gamma_c = (15,0 \pm 1,6) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,

což ukazuje, že tato metoda je nevhodná pro měření povrchů s nízkou energií. Owens-Wendtova regresní metoda dává hodnotu $\gamma_c = (19,0 \pm 3,1) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a rozložení na Lifshitz Van der Waalsovou $\gamma^{\text{LW}} = (18,3 \pm 3,0) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a acidobazickou složku $\gamma^{\text{AB}} = (0,7 \pm 0,7) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Acidobazická metoda dává nejvyšší hodnotu ze všech metod $\gamma_c = (22,1 \pm 1,1) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a její složky $\gamma^{\text{LW}} = (20,4 \pm 0,9) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma^{\text{AB}} = (1,7 \pm 0,6) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Reference

- [1] *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis* [online]. Dostupné z: <http://www.surface-tension.de/>
- [2] *Solid surface energy data for common polymers* [online]. Dostupné z: <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm>