

Studium smáčivosti vybraných typů povrchů a její modifikace

Bc. Mária Jurkemíková

Diplomová práce
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Mária JURKEMÍKOVÁ**
Osobní číslo: **T09605**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Studium smáčivosti vybraných typů povrchů a její modifikace**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na téma smáčení povrchů (planární, zakřivené, prášky, vlákna), měření kontaktních úhlů smáčení, výpočtu povrchových energií, typy úprav smáčivosti vybraných typů materiálů (anorganické, polymerní, vlákna).
2. Provedte měření kontaktních úhlů smáčení na původních a oxidační plazmou vzduchu modifikovaných vzorků skla, vybraných typů polyolefinů, anorganických prášků, určete jejich povrchovou energii v závislosti na době plazmové úpravy.
3. Provedte analýzu naměřených FTIR spekter pro různé typy vzorků a jejich úpravy.
4. Provedte měření AFM povrchů studovaných materiálů.
5. Zpracujte výsledky ve formě tabulek, grafů, obrázků, vyhodnoťte chyby měření.
6. Citujte použitou literaturu v požadovaném formátu dle interního předpisu UTB ve Zlíně.
7. Zpracujte seznam zkratk, symbolů, tabulek, grafů a pod.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Meissner B., Zilvar V.: Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. SNTL/ALFA Praha, Bratislava (1987).
2. Hiemenz P.C., Rajagopalan R.: Principles of Colloid and Surface Chemistry. Third edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (1997).
3. Drelich J., Laskowski J.S., Mittal K.L.: Apparent and Microscopic Contact Angles. VSP B.V., Utrecht, Boston, Köln, Tokyo (2000).
4. Pouchlý J.: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. Učební texty pro VŠ. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská. Praha (2001).

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

20. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně dne 16. května 2011

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cieľom tejto diplomovej práce bolo štúdium zmáčania vybraných typov povrchov. Experimentálna časť obsahuje určenie kontaktných uhlov zmáčania kremíkových doštičiek (s rôznym stupňom drsnosti) metódou sediacej kvapky a dvoch druhov práškových materiálov (kaolínu a α - Al_2O_3) pomocou Washburnovej metódy. Pre výpočet povrchových energií boli použité tri modely, a to OWRK metóda, Fowkesova metóda a prístup podľa Wu. Experimenty boli doplnené FTIR analýzou a AFM analýzou povrchu.

Kľúčové slová: zmáčanie, kontaktný uhol zmáčania, voľná povrchová energia, drsnosť, práškové vzorky

ABSTRACT

The aim of this Master thesis was the study of the wetting of selected types of surfaces. The experimental part contains results of the contact angles measurement of the silicon wafers with different roughness by means of the sessile drop method, and of the two types of particular samples- kaolinite and α - Al_2O_3 by means of the Washburn method. For the calculation of the surface free energy and its components several computational approaches were employed (OWRK, Fowkes and Wu). Moreover FTIR and AFM analysis of the samples was performed.

Keywords: wetting, contact angle of wetting, surface free energy, roughness, particular samples

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala najmä prof. Ing. Lubomírovi Lapčíkovi, Ph.D. za cenné rady, pomoc, podporu a trpezlivosť v priebehu vzniku tejto práce, ako i všetkým, ktorí akýmkoľvek spôsobom prispeli k jej vzniku.

Motto

„Neplač, že zapadlo slnko, lebo slzy ti zabránia uvidieť hviezdy.“

Albert Einstein (*1879- †1955)

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČASŤ	12
1 ZMÁČANIE POVRCHU	13
1.1 FÁZOVÉ ROZHRANIA A SÚVISLOSŤ S TERMODYNAMIKOU	13
1.2 INTERAKCIE PÔSOBIACE MEDZI FÁZAMI.....	14
1.3 YOUNGOVA ROVNICA	16
1.3.1 Young- Duprého rovnica.....	17
1.3.2 Young- Laplaceova rovnica	17
1.3.3 Kelvinova rovnica	20
1.4 KONTAKTNÝ UHOL, POVRCHOVÁ ENERGIA A ZMÁČANIE	21
1.5 HYSTERÉZA KONTAKTNÉHO UHLA	22
1.6 VPLYV DRSNOSTI A PÓROV NA ZMÁČANIE POVRCHU	22
1.6.1 Wenzelov model.....	23
1.6.2 Cassie- Baxterov model	24
1.7 „PREPÍNAČE ZMÁČANIA“	25
2 METÓDY URČENIA POVRCHOVEJ ENERGIE PEVNEJ LÁTKY	27
2.1 MERANIE KONTAKTNÝCH UHLOV ZMÁČANIA	27
2.1.1 Metóda sediacej kvapky a prichytenej bubliny.....	27
2.1.2 Goniometrická metóda	27
2.1.3 Wilhelmyho metóda	27
2.1.4 Metóda podľa Washburna.....	29
2.2 SPÔSOBY VYHODNOTENIA UHLOV ZMÁČANIA	30
2.2.1 Zismanova teória.....	30
2.2.2 Teória Owensa, Wendta, Rabela a Kaelbleho (OWRK).....	31
2.2.3 Fowkesova teória	32
2.2.4 Acido- bázická teória	32
2.2.5 Prístup podľa Wu- harmonického priemeru.....	33
2.2.6 Ďalšie používané metódy	33
3 MODIFIKÁCIA ZMÁČANIA POVRCHOV	35
3.1 ÚPRAVA DRSNOSTI	35
3.1.1 Leptacie techniky	35
3.2 NANÁŠANIE TENKÝCH VRSTIEV.....	36
3.2.1 „Spin- coating“	36
3.2.2 „Dip- coating“	36
3.2.3 Materiály pripravené metódou sól- gél	37
3.3 INÉ SPÔSOBY ÚPRAVY POVRCHOV	39
3.3.1 Litografia.....	39
4 POVRCHY EŠTE BLIŽŠIE	41

4.1	SKÚMANIE POVRCHOVEJ TOPOGRAFIE POMOCOU SPM- AFM.....	41
4.1.1	AFM- „Atomic force microscopy“- Mikroskopia atómových síl.....	41
4.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA.....	42
4.3	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI FÁZOVÉHO ROZHRANIA A VEĽKOSŤ ČASTÍC.....	42
II	PRAKTICKÁ ČASŤ.....	45
5	MATERIÁLY, ZARIADENIA A METÓDY.....	46
5.1	SKÚMANÉ VZORKY.....	46
5.1.1	Kremíkové doštičky.....	46
5.1.2	Práškové materiály.....	46
5.2	PRÍSTROJE, PRINCÍPY, ŠPECIFIKÁCIE MERANÍ.....	46
5.2.1	Metóda sediacej kvapky.....	46
5.2.2	Washburnova metóda.....	47
5.2.3	ζ - potenciál a analýza veľkosti častíc.....	47
5.2.4	Zobrazenie povrchového reliéfu.....	47
5.2.5	Infračervená spektroskopia.....	48
5.3	APLIKOVANÉ SPÔSOBY VÝPOČTU POVRCHOVÝCH ENERGIÍ.....	48
6	ANALÝZA ZETA POTENCIÁLU A VEĽKOSTI ČASTÍC.....	50
6.1	KAOLÍN.....	50
6.1.1	Analýza ζ - potenciálu kaolínu.....	50
6.1.2	Analýza veľkosti častíc kaolínu.....	51
6.2	α - Al_2O_3	53
7	POVRCHOVÝ RELIÉF KREMÍKOVÝCH DOŠTIČIEK.....	54
8	FTIR ANALÝZA PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLOV.....	56
8.1	FTIR KAOLÍNU.....	56
8.2	FTIR α - Al_2O_3	57
9	NAMERANÉ HODNOTY KONTAKTNÝCH UHLOV.....	59
9.1	KREMÍKOVÉ DOŠTIČKY.....	59
9.2	PRÁŠKOVÉ VZORKY.....	60
9.2.1	Kaolín.....	61
9.2.2	α - Al_2O_3	65
9.2.3	Zhrnutie uhlov zmáčania práškových materiálov.....	68
10	VÝPOČET POVRCHOVÝCH ENERGIÍ.....	69
10.1	KREMÍKOVÉ DOŠTIČKY.....	69
10.1.1	OWRK spôsob.....	69
10.1.2	Fowkesova metóda.....	71
10.1.3	Wu prístup.....	72
10.1.4	Zhrnutie výsledkov pre kremíkové doštičky.....	73
10.2	PRÁŠKOVÉ MATERIÁLY.....	74
10.2.1	OWRK spôsob.....	74
10.2.2	Fowkesova metóda.....	76
10.2.3	Wu prístup.....	77

10.2.4 Zhrnutie výsledkov pre práškové materiály	77
ZÁVER.....	79
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	80
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	85
ZOZNAM OBRÁZKOV	90
ZOZNAM TABULIEK	92
ZOZNAM PRÍLOH.....	94

ÚVOD

Zmáčanie a modifikácia povrchových vlastností majú veľký význam z praktického aj vedeckého hľadiska. Ak povrch substrátu vykazuje hodnotu kontaktného uhla zmáčania vyššiu ako 90° , jedná sa o nezmáčavý povrch. Charakter zmáčania je tiež daný druhom zmáčacej kvapaliny. Keďže je ňou väčšinou voda, hovorí sa o hydrofóbnom, alebo naopak, hydrofilnom povrchu. V prípade iných zmáčacích médií sa všeobecne používa pojem lyofóbny či lyofilný povrch. Praktický význam spočíva v modulácii povrchu tak, aby bol dosiahnutý požadovaný režim zmáčania, ktorý závisí na druhu aplikácie. Superhydrofóbné povrchy (uhol zmáčania presahuje 150°) umožňujú kvapkám vody stiecť bez zanechania stopy zo súčasným odstránením prípadných kontaminantov. Požívajú sa však aj také úpravy povrchov, ktorých cieľom je zníženie kontaktného uhla zmáčania na čo najnižšiu hodnotu. Významné uplatnenie nachádzajú v oblasti nanášania náterov a povlakov, kde je potrebné dosiahnutie maximálnej adhézie.

Táto diplomová práca nadväzuje na predchádzajúcu bakalársku prácu, kde teoretické poznatky uvádzané v bakalárskej práci boli prepracované do väčšej hĺbky vzhľadom na použité experimentálne techniky, výpočtové metódy i aplikovateľné typy experimentálnych povrchových úprav.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 ZMÁČANIE POVRCHU

1.1 Fázové rozhrania a súvislosť s termodynamikou

Pojmom fáza sa označuje určitá časť objemu skúmaného systému, v ktorej sú pozorované vlastnosti konštantné, alebo sa menia spojito v priestore. Jednotlivé fázy sú oddelené fázovými rozhraniami. Možno ich definovať ako oblasti so skokovou zmenou jednej alebo viacerých vlastností. Podľa stýkajúcich sa skupenstiev je známych niekoľko fázových rozhraní, z ktorých sú pre tento prípad dôležité rozhrania pevná látka/ plyn, pevná látka/ kvapalina a kvapalina/ plyn. Fázové rozhranie kvapalina/ plyn patrí do kategórie mobilných rozhraní, a spolu s fázovým rozhraním pevná látka/ plyn sa termín fázové rozhranie nahrádza povrchom. Na vytvorenie nového povrchu je potrebné dodať určitú prácu dW , ktorá je priamoúmerná veľkosti vzniknutého rozhrania dA :

$$dW = \gamma \cdot dA \quad (1)$$

Konštanta γ má význam vratnej izotermickej práce, ktorú treba dodať do systému na jednotkové zväčšenie plochy fázového rozhrania, a nazýva sa povrchová (medzifázová) energia. Odôvodňuje sa tým, že príťažlivé interakcie molekúl na povrchu s molekulami vnútri kvapalnej fázy sú väčšie ako interakcie s molekulami plynu. Pretože potenciálna energia molekúl na povrchu je vyššia ako tých vo vnútri fázy, je na prenesenie molekuly z vnútra na povrch potrebné vynaložiť prácu vyrovnávajúcu tento rozdiel. Je jedným z najdôležitejších parametrov určujúcich zmáčanie. Jej rozmer v sústave SI je $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$. Častejšie, ako povrchová energia, sa však vyskytuje pojem povrchové (medzifázové) napätie s rozmerom $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. Je to sila pôsobiaca na povrch tak, že sa snaží zmenšiť plochu fázového rozhrania. Pre vratné izotermicko-izobarické deje možno uviesť:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, N_i} \quad (2)$$

kde δG značí inkrement Gibbsovej voľnej energie, N_i počet molekúl i -tej zložky. Z rovnice (2) vyplýva, že γ je totožné s prírastkom voľnej Gibbsovej energie pripadajúcej na zväčšenie plochy povrchu, a preto sa označuje G^S . Následne platia vzťahy:

$$\gamma = G^S = H^S - TS^S \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial G^S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = -S^S \quad (4)$$

Zjednotením rovníc (3) a (4) vznikne:

$$\gamma = H^S + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

Je dôležité zdôrazniť, že vzťahy (3), (4), (5) platia iba pre jednozložkové systémy (napríklad čistá kvapalina s vlastnou plynnou fázou), kde sa povrchové napätie číselne rovná voľnej povrchovej energii. Bližšie vysvetlenie danej problematiky poskytujú IP a Toguri [24], ktorí upozorňujú na viaceré skutočnosti [1, 16, 23, 28].

1.2 Interakcie pôsobiace medzi fázami

Základ pre pochopenie medzimolekulových síl tvorí Coulombova sila, ktorá je dôsledkom vzájomného elektrostatického pôsobenia dvoch nábojov. Určitú časť tvoria aj sily prvýkrát navrhnuté van der Waalsom, súhrnne označované ako Lifshitz- van der Waalove (LW) interakcie. Možno ich rozdeliť do troch skupín, pričom prvá zahŕňa Keesomove interakcie sprevádzajúce molekuly s permanentnými dipólmi. K druhému typu LW interakcií sa radujú interakcie medzi molekulami s permanentným a indukovaným dipólom uvádzané pod názvom Debyeove interakcie. Keesomove a Debyeove interakcie sú prítomné len v polárnych molekulách. Posledným druhom týchto medzimolekulových síl sú Londonove interakcie. Sú následkom náhodných fluktuácií v polarizácii molekúl, čo vedie k vzájomne sa ovplyvňujúcim dočasným dipólom. Napriek tomu, že v porovnaní s predchádzajúcimi dvoma druhmi interakcií sú najslabšie, možno ich zaradiť k najvýznamnejším. A to z dôvodu, že sa nachádzajú vo všetkých druhoch molekúl. V nepolárnych molekulách patria k jediným vyskytujúcim sa interakciám tohoto druhu. Je potrebné zdôrazniť, že ich dosah rapídne klesá so zväčšujúcou sa vzdialenosťou.

Iné sily vplývajúce na vzájomnú príťažlivosť sú Lewisove acido- bázické interakcie generované medzi donormi a akceptormi elektrónov. Nachádzajú sa v zlúčeninách s vodíkovými väzbami, sekundárnymi interakciami vodíka so silne elektronegatívnymi prvkami.

Pri vzniku nového fázového rozhrania si navzájom konkurujú niekoľko síl. Sú to najmä sily kohézne, ktoré vplyvajú na súdržnosť molekúl kvapaliny a sily adhézne pôsobiace medzi jednotlivými fázami.

Kohézne sily sú pri rozostieraní kvapalnej fázy l charakterizované kohéznou energiou W_K , ktorá súvisí s povrchovou energiou γ_l kvapaliny vzťahom:

$$W_K = 2\gamma_l \quad (6)$$

Je to práca potrebná na roztrhnutie stĺpca kvapaliny l s jednotkovým prierezom.

Podobne sa definuje adhézna práca W_A , potrebná na oddelenie stĺpca kvapaliny (fázy) l od druhej fázy 2 s jednotkovým prierezom. Platí Duprého definícia:

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (7)$$

kde γ_i charakterizuje medzifázové energie. Fowkes navrhol, že povrchové napätie, podobne ako kohézna energia, môže byť rozčlenené na viac zložiek- polárnu a disperznú. Potom pre adhéznou energiu tiež platí:

$$W_A = 2\left((\gamma_L^D)^{1/2}(\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_L^P)^{1/2}(\gamma_S^P)^{1/2}\right) \quad (8)$$

kde γ_L^P a γ_L^D sú polárnou a disperznou zložkou povrchovej energie (povrchového napätia) kvapaliny. Analogicky pre súčasti povrchovej energie pevnej látky. Polárna zložka γ_S^P a disperzná časť γ_S^D . Všeobecne sa predpokladá:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (9)$$

Konkrétne pre povrchové napätie ortuti γ_{Hg} platí:

$$\gamma_{Hg} = \gamma_{Hg}^D + \gamma_{Hg}^M \quad (10)$$

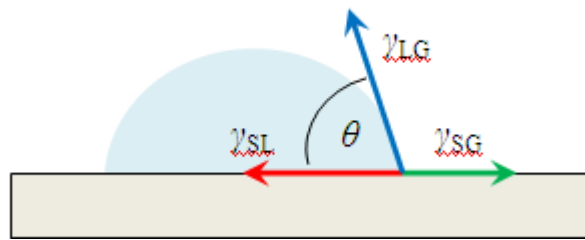
kde γ_{Hg}^D označuje podiel disperzných interakcií a γ_{Hg}^M je príspevok od kovovej väzby.

Podľa výsledku rozdielu adhéznej a kohéznej práce sa dá určiť, či sa bude kvapalina po danom povrchu rozostierať alebo nie. Definuje sa tzv. Harkinsov rozostierací koeficient S_H .

$$S_H = W_A - W_K = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \quad (11)$$

Aby došlo k rozostieraniu, musí byť $S_H > 0$ a nižšia výsledná povrchová energia systému [1,9-11, 29].

1.3 Youngova rovnica



Obr. 1. Znáornenie medzifázových energií na rovnom povrchu.

Pri styku kvapaliny s povrchom nerozpustnej tuhej látky vznikne fázové rozhranie, ktoré ovplyvňujú tri medzifázové energie. Patrí sem povrchová energia pevnej látky γ_{SG} , povrchová energia kvapaliny γ_{LG} a medzifázová energia pevná látka/ kvapalina γ_{SL} [1].

Vektorový súčet pôsobiacich veličín v jednej osi z Obr. 1 je známy ako Youngova rovnica v tvare:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (12)$$

kde veličina θ charakterizuje uhol zmáčania (kontaktný alebo Youngov uhol). Treba uviesť, že rovnica (12) je definovaná pre ideálny povrch, ktorý by mal byť perfektne hladký, pevný, chemicky homogénny, nerozpustný a nereaktívny [1,9].

Krivka, v ktorej sa stýkajú všetky spomínané medzifázové energie, sa nazýva línia zmáčania. Zmenu plochy fázového rozhrania sprevádza i zmena dĺžky línie zmáčania. Pri rozostieraní dochádza k zväčšovaniu zmáčaného povrchu. Tak ako vznik nového povrchu, aj predĺženie línie zmáčania vyžaduje energiu. Táto energia pripadajúca na jednotku dĺžky sa nazýva líniové napätie κ . Pre kvapky menšie ako 10 μm nemožno líniové napätie zanedbať, a Youngova rovnica prechádza na tvar

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta + \frac{\kappa}{a_{WL}} \quad (13)$$

kde a_{WL} reprezentuje polomer línie zmáčania [32].

1.3.1 Young- Duprého rovnica

Dosadením Youngovej rovnice do definície adhézne práce (7) získame výraz:

$$W_A = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (14)$$

kde indexy $1 \equiv LG$, $2 \equiv SG$ a $12 \equiv SL$. Rovnica (14) je známa ako Young- Duprého rovnica, ktorá tvorí základ teórie adhézie. Umožňuje formulovať vzájomný vzťah medzi adhéznou prácou a veľkosťou uhla zmáčania. Súčasne sa vylúči člen medzifázovej energie γ_{SL} , ktorej určenie je komplikované [9].

1.3.2 Young- Laplaceova rovnica

Významný vplyv na vlastnosti systému má zakrivenie fázového rozhrania. Je charakterizované dvoma hlavnými polomerami krivosti R_1 a R_2 . Môžu nadobúdať kladné i záporné hodnoty. Platí rovnica (15)

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (15)$$

odvodená Laplaceom v roku 1805, kde Δp je rozdiel tlakov vo vnútornej a vonkajšej časti fázy, a nazýva sa Laplaceov alebo kapilárny tlak. Je tým vyšší, čím väčšie je zakrivenie fázového rozhrania.

Uvádzajú sa tri základné verzie rovnice (15) pre popis špeciálnych prípadov zakrivení fázových rozhraní. Pre sférický povrch:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_S} \quad (16)$$

kde $R_S = R_1 = R_2$. Ako príklad možno uviesť kvapku obklopenú plynným prostredím, kde polomery krivosti nadobúdajú kladné hodnoty, a preto aj rozdiel tlakov je kladný. Táto skutočnosť naznačuje, že tlak vnútri kvapky je vyšší ako v jej okolí. Opačná situácia je charakteristická pre bublinu nachádzajúcu sa v kvapaline.

Pretože nezakrivený povrch si možno predstaviť ako časť zakriveného povrchu s nekonečným polomerom krivosti, teda $R_1 \rightarrow \infty$, pre valcovitý povrch platí:

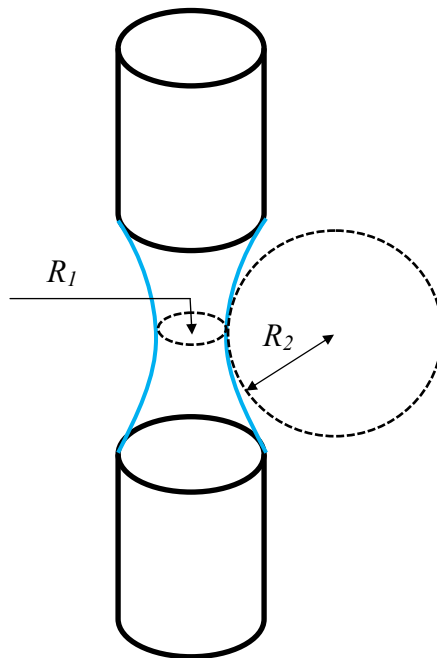
$$\Delta p = \frac{\gamma}{R_2} \quad (17)$$

V prípade rovinného povrchu $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$, a preto

$$\Delta p = 0 \quad (18)$$

Rovnica (18) platí aj pre časť povrchu, ktorá zaujíma tvar sedla.

Pre kvapku spájajúcu konce dvoch valcov je polomer krivosti R_1 kladná hodnota a R_2 záporné číslo. Výsledná hodnota Laplaceovho tlaku potom závisí na veľkostiach jednotlivých polomerov krivosti. Situácia je zrejmá z Obr. 2.



Obr. 2. Kvapka spájajúca dva valce.

Pre rozsiahle systémy je potrebné upraviť rovnicu (15) ešte o hydrostatický tlak, a to

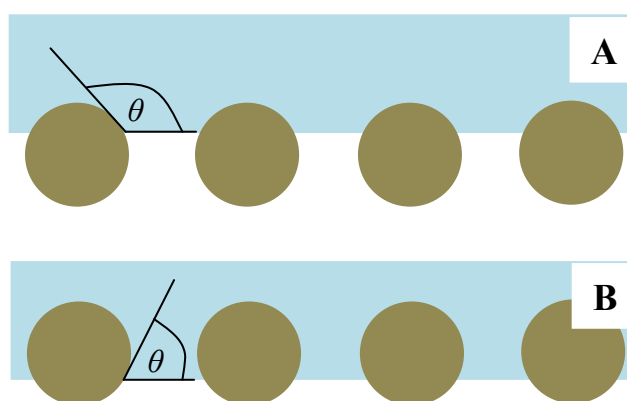
$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + h\rho g \quad (19)$$

ρ označuje hustotu, g je gravitačné zrýchlenie a h výšku. Zavádza sa tzv. kapilárna konštanta I :

$$I = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g}} \quad (20)$$

Pre kvapalnú sústavu, ktorých zakrivenie je oveľa menšie ako hodnota kapilárnej konštanty, možno vplyv gravitácie zanedbať, a vypočítať kapilárny tlak podľa jednoduchšieho vzťahu (15).

Zaoblené fázové rozhrania sú prítomné aj v textíliách. Zmäčanie vlákien je dôležité pre viacero aplikácií (schopnosť oblečenia odpudzovať vodu). Situácia, aj s vyznačenými kontaktnými uhlami, je pre základné charakteristiky zmáčania uvedená na Obr. 3. Systém sa znázorňuje ako skupina paralelných vlákien oddelených medzerou, ktorá sa považuje za malú v porovnaní s kapilárnou konštantou, preto platí Laplaceov vzťah (15). Kvapalina prenikne do takejto štruktúry iba v prípade dokonalého zmáčania. V opačnom prípade sa vytvorí kontaktný uhol zmáčania, ktorý určí, ako hlboko prenikne zmáčacia kvapalina do priestoru medzi vláknami [1,23,32].



Obr. 3. Stav s A) tupým B) ostrým uhlom zmáčania vlákien prenikajúcou kvapalinou.

Pre stanovenie zdanlivého kontaktného uhla na jednom vlákne bol odvodený vzťah

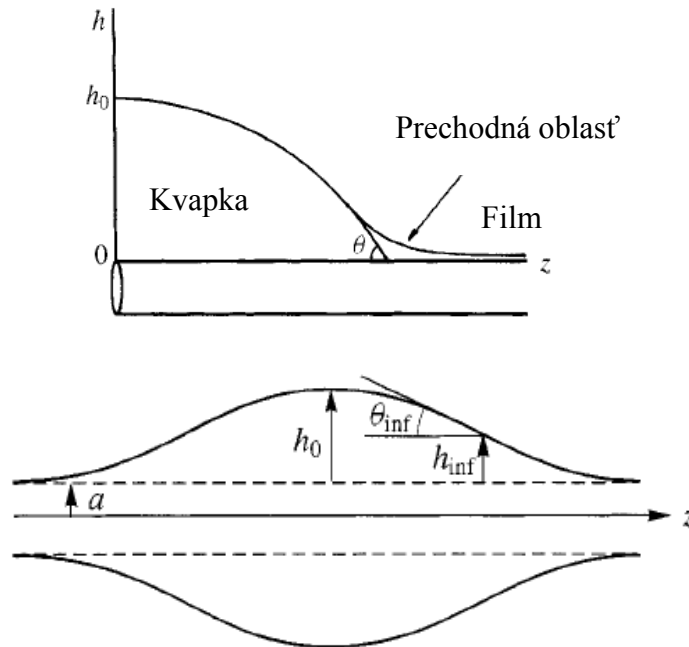
$$\cos \theta = 1 - \frac{h_0 (a_F + h_0) (2a_F + h_0) - R_0 h_0^2}{2a_F R_0 (a_F + h_0)} \quad (21)$$

kde a_F je polomer vlákna, h_0 výška kvapky a R_0 polomer krivosti na povrchu kvapky.

Môže sa stať, že vplyvom prechodnej oblasti nie je možné jasne označiť oblasť fázového rozhrania. Preto rovnica (21) prechádza na tvar

$$\cos \theta = 1 - \frac{h_0}{a_F} \left(\frac{2a_F + h_0}{2(a_F + h_{\text{inf}})} \cos \theta_{\text{inf}} - 1 \right) \quad (22)$$

kde index *inf* označuje hodnoty veličín v inflexnom bode [13]. Situácia je zrejماً z Obr. 4.



Obr. 4. Znáznornenie rovnovážnej situácie kvapky na vlákne [13].

1.3.3 Kelvinova rovnica

V podmienkach s konštantnou teplotou platí rovnica

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2V_M \gamma}{R_S} = \frac{2M\gamma}{\rho R_S} \quad (23)$$

kde V_M je molový objem kvapky s polomerom R_S , molovou hmotnosťou M a hustotou ρ , p tlak plynnej fázy zakriveného rozhrania a p_0 tlak pár rovného povrchu. Rovnica (23) sa nazýva Kelvinova rovnica. Možno podľa nej vyhodnotiť aktuálny tlak nad sférickým povrchom, a preto spresňuje Laplaceovu rovnicu. Vzťah (23) platí pre kvapku kvapaliny v parnej fáze v rovnovážnom stave. Ak by nastal opačný prípad, bublinky plynu rozptýlené v kvapaline, je potrebné zmeniť hodnotu polomeru na „ $-R_S$ “. Častý prípad zaobleného fázového rozhrania sa vyskytuje v tenkých kapilárach, kde je nutné stanovenie uhla zmáčania a následný výpočet polomeru fázového rozhrania s ohľadom na znamienko, popis tzv. kapilárnej kondenzácie. Treba zdôrazniť, že zakrivenie fázového rozhrania, a odtiaľ vy-

plývajúce rozdiely kapilárneho tlaku, začnú mať významnejší vplyv až pre veľmi malé častice. Dôležitú úlohu zohrávajú pri adsorpcii kvapaliny do pórovitých materiálov a práškov. Kapilárna kondenzácia spôsobuje adhéziu jednotlivých častíc [23, 32].

1.4 Kontaktný uhol, povrchová energia a zmáčanie

Zmáčaním sa vo všeobecnosti chápe vytlačenie molekuly tekutiny z povrchu a jej nahradenie inou. Konkrétne dôjde k vysunutiu molekuly plynu molekulou kvapaliny, ktorá zaujme nejaký rovnovážny stav. Podľa veľkosti uhla zmáčania možno usúdiť, o akú situáciu sa jedná. V prípade, že systém nadobudne rovnováhu s ostrým kontaktným uhlom, kvapalina povrch zmáča. Ak je však Youngov uhol tupý, skúmaná kvapalina povrch tuhej fázy nezmáča. Povrchy zmáčané kvapalinami sa označujú ako lyofilné, v opačnom prípade lyofóbne. Ak je použitým médiom voda, hovorí sa o hydrofilných, respektíve, hydrofóbných povrchoch. K medzným prípadom zmáčania patrí dokonalé nezmáčanie s dokonale sférickým tvarom kvapky kvapaliny a veľkosťou kontaktného uhla 180° či dokonalé zmáčanie s hodnotou $\theta = 0^\circ$. O rozostieraní sa hovorí pri dokonalom zmáčaní na povrchoch s významnou plochou. Ak kontaktný uhol prevyšuje 150° , daný povrch nesie prívlastok superlyofóbny. Naopak, ak sa uhol θ blíži k 0° , tuhá látka je superlyofilná. Feng a Jiang popísali i povrchy s kombinovanými alebo spojenými prívlastkami zmáčania označované názvom amfifilné či amfifóbne [1-3,16, 28].

S kontaktným uhlom zmáčania veľmi úzko súvisí povrchová energia. Čím vyššia je jej hodnota, tým je daný povrch lyofilnejší. Povrchová energia v blízkosti hodnoty 100 mJ/ m^2 sa všeobecne považuje za limitnú hodnotu rozlišujúcu povrchy s vysokou a nízkou povrchovou energiou. Napríklad silikáty, sklo, anorganické soli, kovy ako i oxidy a sulfidy kovov patria k povrchom s vysokou hodnotou povrchovej energie. Naopak, väčšina organických materiálov, polymérov, vykazuje nízku povrchovú energiu, a teda nezmáčavý charakter. Povrch pevnej látky sa zmáča iba ak je jeho povrchová energia vyššia ako hodnota povrchovej energie zmáčacej kvapaliny [23].

V literatúre [28, 29] sa uvádzajú tri druhy zmáčania. Zmáčanie pri rozostieraní je charakteristické tým, že pri kontakte kvapaliny s povrchom dôjde k úplnej náhrade fázového rozhrania tuhá látka/ plyn medzifázovým rozhraním tuhá látka/ kvapalina. Samozrejme sa predpokladá splnenie podmienok rovnice (11). Adhézne zmáčanie sprevádza vytvorenie fázového rozhrania pevná látka/ kvapalina tak, že jednotlivé fázy s jednotkovou plochou sa

privedú do vzájomného kontaktu. Pri tomto procese sa uvoľní energia definovaná adhéznou prácou vo vzťahu (7). Túto prácu je potrebné opäť dodať do systému na opätovné obnovenie pôvodného stavu. Posledný prípad je zmáčanie ponorením, kedy sa nezmáčaný substrát úplne ponorí do kvapaliny a pre prácu W_{IW} platí jednoducho:

$$W_{IW} = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} \quad (24)$$

1.5 Hysteréza kontaktného uhla

Pri interpretácii uhla zmáčania dochádza k určitým ťažkostiam, pretože kvapalina môže, v závislosti na objeme, či okolitom tlaku, zaujať na povrchu pevnej látky viac stabilných konfigurácií. Kontaktné uhly preto všeobecne závisia na histórii procesu umiestnenia kvapaliny na danom povrchu. Ak sa počas experimentu zvyšuje objem kvapky, línia zmáčania zostáva nepohyblivá až do určitého kritického objemu, kedy dôjde k jej posunu a zmáča sa nová suchá plocha. Pred zväčšením obvodu línie zmáčania sa dosiahne maximálna hodnota kontaktného uhla- postupujúci uhol θ_p . V prípade pomalého odsávania kvapaliny sa kvapka postupne splošťuje, pričom nesmie dôjsť k posunu línie zmáčania. Minimálny nameraný uhol sa nazýva ustupujúci uhol zmáčania θ_U . Podobná situácia nastáva aj v prípade kvapky umiestnenej na naklonenej rovine [2,9].

Výsledok rozdielu postupujúceho a ustupujúceho uhla zmáčania je známy pod pojmom hysteréza uhla zmáčania. Pre ideálne povrchy je rovná nule. Dramaticky sa však mení na drsných povrchoch, kde jej hodnoty kolíšu v intervale od takmer nuly do hodnôt blízkych veľkosti postupujúceho kontaktného uhla. Hysteréza uhla zmáčania má tri hlavné príčiny, medzi ktoré patrí drsnosť povrchu, chemické nečistoty v povrchu pevnej látky a prísady v zmáčacej kvapaline. Je mierou adhézie k povrchu. Čím má vyššiu hodnotu, tým je materiál „lepkavejší“. Navyše v blízkosti línie zmáčania je povrch namáhaný silami povrchového napätia. Pôsobiaci tlak je schopný zmeniť štruktúru povrchu, alebo ho mechanicky zdeformovať, čo sa prejaví najmä na mäkkých polymérnych vzorkách. [1,2,5,9, 32].

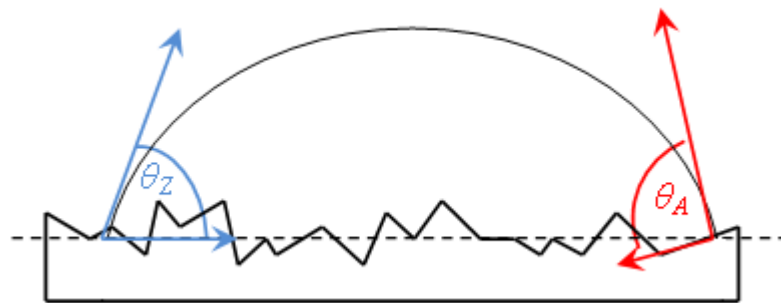
1.6 Vplyv drsnosti a pórov na zmáčanie povrchu

Pretože kvalita systému závisí na kritériách hodnotenia, termín drsnosť sa obmedzuje len na rozmerové zmeny v povrchu materiálu, ktoré presahujú vzdialenosť medzi atómami. Povrchy tuhých látok väčšinou vykazujú určitý stupeň drsnosti, a len zriedkavo ich možno považovať za ideálne hladké. Zavádzajú sa tzv. parametre profilu povrchu. Stredná hĺbka

drsnosti R_Z je stredná hodnota jednotlivých nameraných hĺbok drsnosti Z . Jej hodnota nesmie presahovať normou stanovenú hodnotu. R_{max} reprezentuje maximálnu hĺbku drsnosti, teda maximálnu hodnotu v celom profile. Stredná hodnota drsnosti R_a je aritmetickým priemerom absolútnych hodnôt Z odchýlok profilu od strednej čiary v celom intervale merania. Táto veličina vypovedá málo o funkčných vlastnostiach povrchu [33].

Prítomnosť heterogenít a defektov rôznych tvarov, spôsobených už procesom výroby, môže vážne ovplyvniť, optimalizovať, či dokonca zmeniť charakter zmáčania.

Keď sa hovorí o neideálnom povrchu, určenie Youngovho uhla je sporné. V takomto prípade sa uvažuje o tzv. zdanlivom a aktuálnom kontaktnom uhle. Aktuálny uhol zmáčania je uhol medzi aktuálnym povrchom pevnej látky a tangentou fázového rozhrania kvapalina/plynná fáza. Vysvetlenie zdanlivého θ_Z aj aktuálneho θ_A kontaktného uhla bude jasnejšie z Obr. 5.



Obr. 5. Označenie zdanlivého θ_Z a aktuálneho θ_A kontaktného uhla na drsnom povrchu tuhej látky.

Zdanlivý uhol zmáčania je väčšinou dostupný, ale dôsledkom nerovností povrchu sa často líši od Youngovho uhla, ktorý sa dá vypočítať z rovnice (12). Požadovanou veličinou je aktuálny kontaktný uhol. Na drsnom povrchu je dostupný zriedkavo, a môže byť veľmi premenlivý na hladkom ale heterogénnom povrchu [29].

1.6.1 Wenzelov model

Prepočet medzi Youngovým θ_Y a kontaktným uhlom θ_W na povrchu s určitým stupňom drsnosti bol prvýkrát uvedený Wenzelom, ktorý charakterizoval drsnosť povrchu zavedením koeficientu drsnosti r . Je definovaný pomerom aktuálnej a geometrickej plochy uvažovaného povrchu. Vo väčšine prípadov platí pre koeficient drsnosti nerovnosť $r > 1$. Ak

je povrch dokonale hladký, $r = 1$ a jednotlivé uhly sú si tiež rovné. Zavádza sa Wenzelov popis:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (25)$$

Vychádza sa z predpokladu, že kvapalina umiestnená na povrch tuhej fázy vyplní na danej ploche všetky nerovnosti, a každé rozhranie kvapalná/ plynná fáza bude nahradené rozhraním tuhá fáza/ kvapalina. Wenzelov stav sa vyznačuje veľmi nízkym ustupujúcim uhlom, teda obrovskou hysterézou. Rovnica (25) predpovedá, že drsnosť zlepšuje zmáčanie najmä v prípade vytvorenia ostrého uhla na rovnom povrchu. Toto tvrdenie neplatí všeobecne, pretože Wenzelove domnienky často nie sú splnené. Boli zverejnené aj výsledky zvýšenia kontaktného uhla po zdrsnení povrchu. Tsuji s kolektívom sa domnievajú, že nezvyčajné správanie je dôsledkom odlišného chemického usporiadania na hladkom a drsnom povrchu [2,3,15,17].

Väčšinou je povrch materiálov plný všelijakých dutiniek, kanálikov či medzier, jednoducho pórov rôzneho tvaru a veľkosti. Rozdeľujú sa tak na mikropóry (menšie ako 2 nm), mezopóry ((2 ÷ 50) nm) a makropóry (nad 50 nm). Čo sa týka základných typov, môžu byť uzavreté i otvorené a podľa formy hranaté alebo tvaru fľaše. Pri odhade zmáčacích vlastností sa používajú idealizované štruktúry tvaru valca, hranolu alebo gule, ktoré sa najviac podobajú pôvodnému usporiadaniu [9].

V prípade, že póry majú tvar valca s konštantným priemerom, kvapalina prenikne do jedného z nich, ak dôjde k zníženiu povrchovej energie tuhej látky. Zavádza sa tzv. parameter vzliánania W^* :

$$W^* = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (26)$$

Ak je $W^* > 0$, nastáva vzliánanie, teda kontaktný uhol je menší ako 90° . Pre systém s hodnotou rozostieracieho koeficienta $S_H > 0$ je táto podmienka splnená nevyhnutne.

1.6.2 Cassie- Baxterov model

Vzliánanie nie je priaznivé keď $W^* < 0$, následkom čoho je kvapalina vylúčená z póru. Vzniká tu priestor pre rozvoj myšlienky, že hydrofóbne priehlbinky môžu zostať vyplnené plynnou fázou napriek tomu, aj keď na pevnej látke je prítomná kvapalina. Sústava sa nachádza v Cassie- Baxterovom stave. Súčasne musí byť splnený predpoklad, že energetické nároky spojené s odpovedajúcim fázovým rozhraním kvapalina/ plyn sú nižšie, ako energia

získaná nenasledovaním štruktúry. Najdôležitejšia vlastnosť Cassieho povrchu je nízka hysteréza kontaktného uhla, čo vytvára ideálne podmienky pre mobilitu usadených kvapiek, tzv. klzanie. Toto správanie sa popisuje klzným uhlom α , pri ktorom začne kvapka klzať na naklonenej rovine. Vzťah medzi hysterézou kontaktného uhla a α vyjadruje rovnica (27):

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma_{LG} (\cos \theta_U - \cos \theta_P) \quad (27)$$

kde g je gravitačné zrýchlenie, m hmotnosť a w šírka kvapky. Niekedy sa pozoruje prítomnosť Cassieho stavu namiesto očakávaného Wenzelovho. Ako zdôrazňuje Quéré [2], tieto metastabilné Cassieho stavy sú krehké. O tom, aký tvar, a teda aj stav, zaujme kvapka na povrchu môže rozhodnúť spôsob jej umiestnenia. Po dopade z určitej výšky je stabilnejší Wenzelov stav, napriek tomu, že pokojným usadením by bol prijateľný aj energeticky náročnejší Cassieho stav. Ak Cassieho stav nie je tou výhodnejšou konfiguráciou, akákoľvek porucha spôsobí prechod do Wenzelovho stavu, s čím súvisí zníženie zdanlivého kontaktného uhla. Celú situáciu veľmi ovplyvňuje hustota defektov a veľkosť umiestnenej kvapky. V prípade malej kvapky bude s vyššou pravdepodobnosťou pozorovaný Wenzelov režim [3,4,5].

Určitý prechod medzi stavmi priaznivého a nepriaznivého vzlínania nastáva, keď prítomné štruktúry vovedú kvapalinu do vytvoreného zoskupenia spôsobom podobným vzlínaniu. Tento jav sa nazýva hemi- vzlínanie („hemi- wicking“). Pri postupe tenkej vrstvy kvapaliny do mikroštruktúr sa vyvíja nové rozhranie s plynnou fázou, a súčasne zanecháva za sebou aj niekoľko suchých miest. Hemi- vzlínanie je vhodný spôsob umiestnenia filmov požadovanej hrúbky [2]. Extrand a kolektív dokonca definovali viac druhov hemi- vzlínania [14].

Borras a González- Elipe [25] uvádzajú tzv. Miwa- Hashimoto model, ktorý je kombináciou Wenzelovho a Cassie- Baxterovho modelu. Miwa s kolektívom v ňom prezentujú lineárny model s trojuholníkovým vzorom, ktorý poskytuje výpočet parametrov rovnice.

1.7 „Prepínače zmáčania“

V oblasti zmáčania povrchov kvapalinami sa ako výhodné ukazujú tie povrchy vykazujúce lyofóbne alebo lyofilné správanie, ktoré možno meniť vplyvom okolitých podmienok. Prechod z jedného stavu do druhého môže byť spustený viacerými spôsobmi- zmenou teploty,

elektrickým poľom či vystavením povrchu svetlu. Ešte zaujímavejšia situácia nastáva v prípade možnosti opätovného návratu k pôvodnému stavu zmáčania.

Wang a spolupracovníci dokázali riadene a vratne zmeniť zmáčacie vlastnosti povrchu tenkého filmu TiO_2 . Ukázali, že z čiastočne hydrofóbneho povrchu možno expozíciou UV žiarením dosiahnuť superhydrofilný stav. Následným ožiarením povrchu vzorky viditeľným svetlom bol nezmáčavý charakter substrátu opäť obnovený [25].

Ďalšou z metód ladeného zmáčania je aplikácia elektrického napätia. Spočíva vo vytvorení elektrického potenciálu medzi povrchom kovu, na ktorom je nanosená vrstva izolujúceho polyméru (ako výhodné sa javia fluóropolymerne povlaky), a zmáčacou kvapalinou. Zmena kontaktného uhla sa riadi vzťahom:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U^2}{2t_f \gamma_L} \quad (28)$$

kde θ_0 je uhol zmáčania neovplyvnený elektrickým napätím, ε - dielektrická permitivita polymérneho filmu, ε_0 - permitivita vákua, U - vložené napätie, t_f - hrúbka filmu.

Popisuje sa prípad, kde voda vyplnila kapiláry po aplikácii napätia 200 V, a opäť z nich vytiekla po ukončení pôsobenia napätia. Vplyvom elektrického poľa na zmáčanie sa ako prvý zaoberal Lippman [2, 32].

2 METÓDY URČENIA POVRCHOVEJ ENERGIE PEVNEJ LÁTKY

Kľúčovým momentom pri odhade povrchovej energie pevnej látky je obstaranie kontaktného uhla vytvoreného medzi kvapalinou a povrchom tuhej fázy. Niekoľko prístupov bolo navrhnutých aj na meranie kontaktných uhlov na poréznych materiáloch. Uhol zmáčania možno vyhodnotiť i z kalorimetrických pozorovaní. Avšak vždy treba myslieť na typ zádováženého kontaktného uhla vzhľadom na princíp merania.

2.1 Meranie kontaktných uhlov zmáčania

2.1.1 Metóda sediacej kvapky a prichytenej bubliny

Metódy spočívajú v určení kontaktného uhla θ priamym meraním s použitím optického prístroja pripojeného k počítaču, ktorý je vybavený odpovedajúcim softwarom. Software vyhodnotí kontaktný uhol na základe tvaru a rozmerov danej sediacej kvapky [36] či prichytenej bubliny [13]. So známou hodnotou povrchového napätia použitej kvapaliny možno následne vypočítať povrchovú energiu tuhej fázy viacerými postupmi.

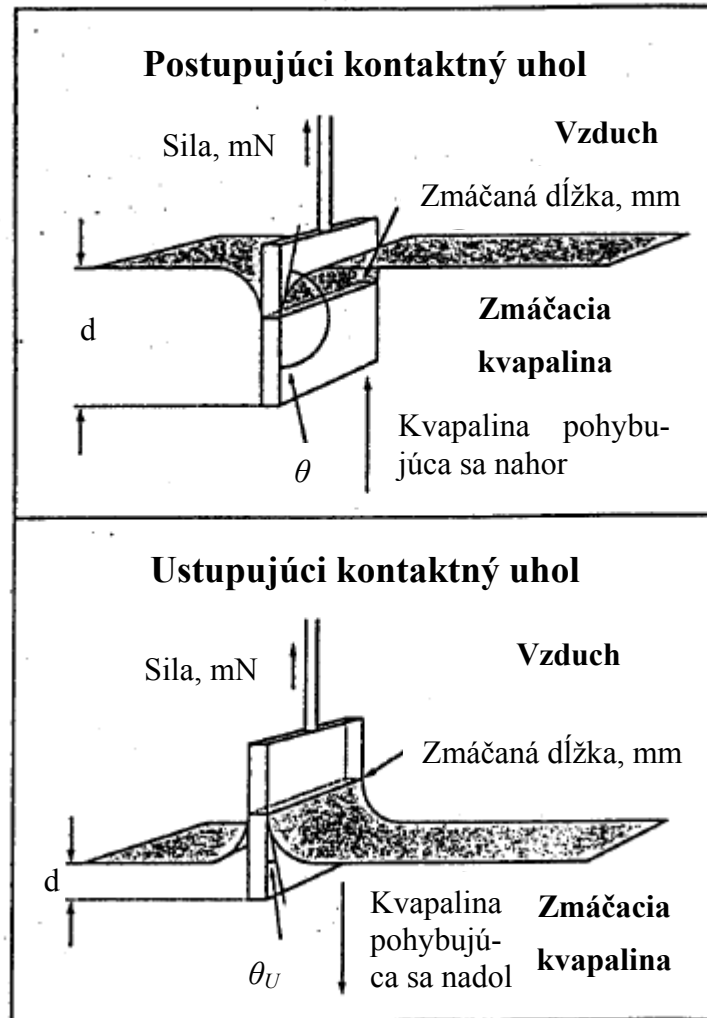
2.1.2 Goniometrická metóda

S použitím goniometra umožňuje vyhodnotiť postupujúce a ustupujúce kontaktné uhly medzi kvapalinou a neporéznu tuhou látkou s pozitívnym zakrivením. Metóda sa dá použiť aj v podmienkach s extrémnymi teplotami a tlakom. Po umiestnení kvapky na substrát sa postupne zväčšuje jej objem, až pokiaľ nedôjde k rozšíreniu zmáčanej plochy. Týmto spôsobom sa určia postupujúce uhly zmáčania. Ustupujúce kontaktné uhly charakterizujú situáciu tesne pred zmenšením dĺžky línie zmáčania pri súčasnom odsávaní zmáčacieho média z kvapky. Na jednej umiestnenej kvapke možno namerať dve hodnoty uhlov zmáčania, ktoré charakterizujú dva body na povrchu. Preto je z dôvodu heterogenity potrebné vyhodnotiť viac kvapiek. Presnosť experimentu závažne ovplyvňuje osvetlenie, kontrast a indexy lomu jednotlivých materiálov pri vymedzovaní hraníc vzniknutých fázových rozhraní. So znižovaním kontaktných uhlov klesá i reprodukovateľnosť pokusu [12].

2.1.3 Wilhelmyho metóda

V kontraste s goniometrickou metódou je citlivá na nízke kontaktné uhly. Základom je vyvažovanie síl povrchového napätia, gravitácie a vztlaku pôsobiacich na vzorku známeho

tvaru, zavesenú vertikálne vo fázovom rozhraní kvapalina/ plynná fáza. Postupujúci uhol zmáčania sa určí z dát získaných počas procesu ponárania tuhej látky do kvapaliny. Ustupujúci uhol je podobne stanovený z údajov vzťahujúcich sa k priebehu vyťahovania testovaného materiálu.



Obr. 6. Znázornenie ponárania a vynárania vzorky pri Wilhelmyho metóde [12].

Pre známu dĺžku zmáčanáho obvodu L vzorky, možno vypočítať kontaktné uhly pomocou Wilhelmyho rovnice:

$$\cos \theta = \frac{F - F_{VZ}}{L\sigma} \quad (29)$$

kde F je celková pôsobiaci sila, F_{VZ} reprezentuje vztlakovú silu a σ povrchové napätie kvapaliny. Veľkou nevýhodou Wilhelmyho metódy je, že skúmaná vzorka musí mať na oboch stranách rovnakú povrchovú úpravu [9,12].

Golabek a Holysz [31] uvádzajú výpočet povrchovej energie skúmanej vzorky priamo z nameraných hodnôt postupujúceho a ustupujúceho kontaktného uhla pri známom povrchovom napätí zmáčacej kvapaliny.

$$\gamma_s = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta_p)^2}{2 + \cos \theta_u + \cos \theta_p} \quad (30)$$

2.1.4 Metóda podľa Washburna

Snáď najpoužívanejšia technika pre práškové materiály. Vzorka materiálu je zavesená na mikrováhach a potom privedená do kontaktu s povrchom kvapaliny. Zmäčanie poréznych štruktúr je zapríčinené kapilárnou penetráciou, ktorá bola bližšie zmienená v časti o vzliňaní. Je založená na Washburnovej rovnici, ktorá považuje poréznu štruktúru za súbor cylindrických kapilár so stredným alebo ekvivalentným polomerom r_e :

$$h^2 = \frac{\gamma_L r_e \cos \theta}{2\eta} t \quad (31)$$

kde η zastupuje dynamickú viskozitu a t je čas, za aký vystúpi kvapalina v kapiláre do výšky h . Môžu byť použité dve procedúry. Určenie vzdialenosti, ktorú kvapalina prejde, alebo vyhodnotenie hmotnosti kvapaliny. Vzťah medzi hmotnosťou m a výškou je nasledovný:

$$m = \pi R_K^2 h \rho \tau \quad (32)$$

R_K značí polomer stĺpca a ρ hustotu kvapaliny, τ je pórovitosť. Začlenením rovnice (32) do rovnice (31) vznikne modifikovaná Washburnova rovnica v tvare:

$$m^2 = \left(\frac{r_e (\pi R_K^2 \tau)^2}{2} \right) \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t = C \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad (33)$$

Koeficient C predstavuje materiálovú konštantu charakterizujúcu geometriu pórov. V rovnici (33) zostanú po vnesení závislosti štvorca hmotnosti na čase dve neznáme. Sú nimi C a θ . Preto sa najskôr určí hodnota C použitím kvapaliny, ktorá daný materiál zmáča dokonale, a až potom sa vykoná meranie s inou kvapalinou. Na výpočet uhla θ sú tak známe

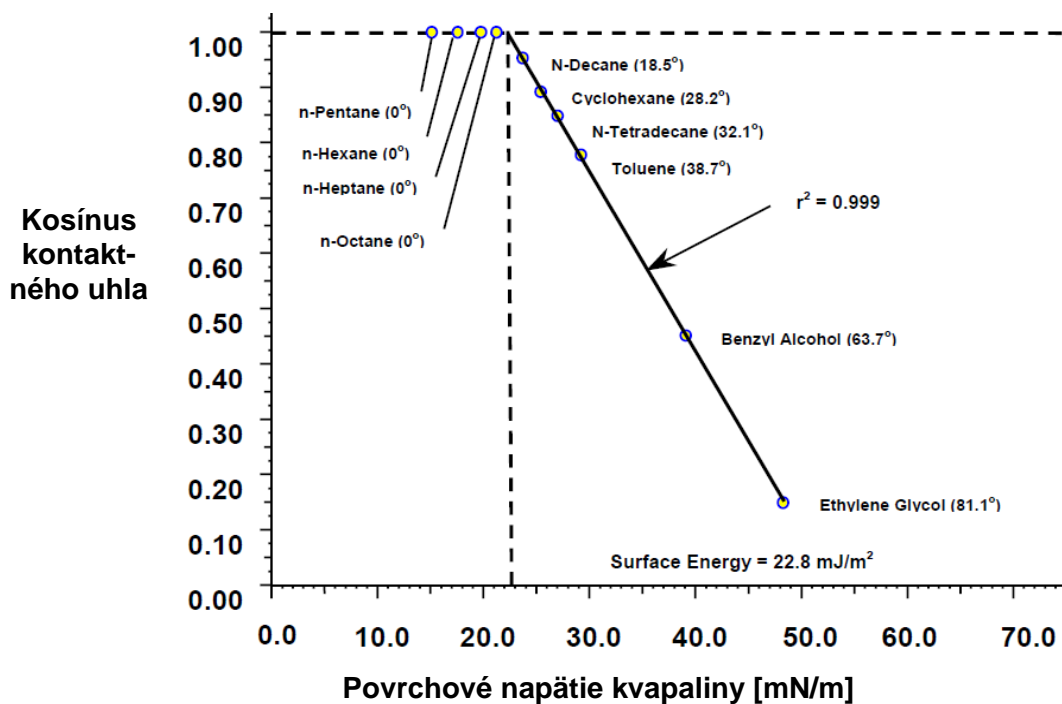
všetky parametre. Vo výsledkoch sa môžu objaviť nepresnosti spôsobené napríklad nesprávnym odhadom nulového kontaktného uhla pre materiálovú konštantu. Podstatným faktorom je, že by mali byť vždy použité vzorky s rovnakou veľkosťou, hmotnosťou a mierou kompresie v prípade práškov. Táto metóda poskytuje skôr postupujúce uhly, a preto nie sú získané hodnoty povrchových energií presné. Napriek uvedeným ťažkostiam sa Washburnova metóda využíva pri rôznych typoch materiálov ako sú vlákna, drevo či silikáty [9,11].

2.2 Spôsoby vyhodnotenia uhlov zmáčania

2.2.1 Zismanova teória

Vychádza z definície povrchovej energie, ako ju uviedol Zisman. Podľa neho je povrchová energia pevnej látky rovná najvyššej hodnote (reálnej alebo imaginárnej) povrchového napätia kvapaliny, ktorá daný povrch zmáča dokonale s $\theta = 0^\circ$ [10].

Je založená na určení kontaktných uhlov kvapalín umiestnených na testovaný povrch pevnej látky. Aplikuje sa niekoľko kvapalín, pričom aspoň niektoré musia daný povrch zmáčať dokonale.



Obr. 7. Graf závislosti kosínusu uhlu na povrchovom napätí podľa Zismana [10].

Z grafickej závislosti kosínusov uhlov zmáčania na povrchových napätiach jednotlivých kvapalín sa určí povrchová energia vzorky. K lepšiemu pochopeniu poslúži graf na *Obr. 7*, pomocou ktorého bola určená povrchová energia tenkej vrstvy nízko hustotného polyetylénu na $22,8 \text{ mJ/ m}^2$.

Zismanova teória poskytuje dobré výsledky pre nepolárne povrchy, ale javí sa ako nevhodná na určenie povrchových energií polárnych vzoriek. To je spôsobené zanedbaním špecifických interakcií kvapalina/ pevná látka, keďže sa jedná o jedno parametrický model.

2.2.2 Teória Owensa, Wendta, Rabela a Kaelbleho (OWRK)

Táto metóda odstraňuje nedostatky Zismanovej teórie. Podľa jej autorov, povrchovú energiu tuhej látky tvoria dve zložky. Disperzná, ktorá berie do úvahy van der Waalove alebo iné, miestne nešpecifikované, interakcie vytvorené medzi kvapalinou a pevnou látkou. Polárna, ktorej súčasťou sú, napríklad, Debyeove a Keesomove interakcie, či vodíkové väzby. Tvorcovia skombinovali rovnice Gooda a Younga:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^D)^{1/2}} = (\gamma_S^P)^{1/2} \frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} + (\gamma_S^D)^{1/2} \quad (34)$$

kde γ_L je celková povrchová energia kvapaliny s jednotlivými komponentmi. Rovnaké značenie platí pre povrchovú energiu pevnej látky.

Rovnicu (34) možno chápať ako rovnicu priamky posunutej vzhľadom k počiatku súradnicového systému $y = kx + q$, kde:

$$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad (35)$$

$$x = \frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad (36)$$

Grafickým znázornením závislosti y na x sa, ako hodnota smernice priamky a úseku vyŕaťného na osi y , určí odmocnená polárna i disperzná zložka povrchovej energie pevnej látky. Nutným predpokladom pre použitie tohoto postupu je, okrem celkového povrchového napätia kvapaliny, znalosť jeho polárnej aj disperznej zložky [10,21].

2.2.3 Fowkesova teória

Patrí k najčastejšie využívaným metódam s dvoma parametrami. Je založená na definičných rovniciach adhéznej energie a Youngovej rovnici. Potom kombináciou rovníc (7), (8) a (12) vznikne primárna Fowkesova rovnica:

$$\left(\gamma_L^D\right)^{1/2}\left(\gamma_S^D\right)^{1/2} + \left(\gamma_L^P\right)^{1/2}\left(\gamma_S^P\right)^{1/2} = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} \quad (37)$$

Prvým krokom pri určení povrchovej energie pevnej látky Fowkesovou metódou je testovanie daného povrchu kvapalinou, ktorá má len disperznú zložku povrchového napätia. Určí sa tak disperzná časť povrchovej energie vzorky a rovnica (37) sa zjednoduší na:

$$\gamma_S^D = \frac{\gamma_L(\cos \theta + 1)^2}{4} \quad (38)$$

Druhý krok je experimentálne zistenie kontaktného uhla vytvoreného s inou kvapalinou so známymi zložkami povrchového napätia, polárnou aj disperznou. V rovnici (37) potom zostáva len jedna neznáma, a to polárny komponent povrchovej energie vzorky. Pri Fowkesovej metóde sa väčšinou používajú dve kvapaliny, pričom sa odporúča dijódmetán a voda. Výhoda postupu spočíva v rýchlejšom a jednoduchšom dopracovaní sa k požadovanému výsledku.

2.2.4 Acido- bázická teória

Van Oss, Good a Chaudhury navrhli LW/ acido- bázický prístup. Patrí do skupiny trojparametrických modelov. Povrchovú energiu pevnej látky chápe ako sústavu troch zložiek. Disperznej, zahŕňajúcej LW interakcie, acidickej γ_S^+ a bázickej γ_S^- podľa schopnosti odovzdávať alebo prijímať elektróny pri vzájomnej interakcii s kvapalinou. Bez špecifikácie skupenského stavu uvažovanej fázy platí:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (39)$$

$$\gamma^{AB} = 2\left(\gamma^+ \gamma^-\right)^{1/2} \quad (40)$$

Platí vzťah:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\gamma_S^D \gamma_L^D\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_S^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_S^- \gamma_L^+\right)^{1/2} \quad (41)$$

Ľavá strana rovnice (41) predstavuje kohéziu v kvapaline. Pravá strana popisuje adhézne sily medzi pevnou látkou a kvapalinou. Na určenie všetkých troch parametrov je potrebné použiť tri kvapaliny, pričom prvá z nich musí mať len disperzný komponent povrchového napätia, a rovnica (41) prejde na tvar:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad (42)$$

Ďalšie merania vyžadujú postupne kvapaliny výhradne s bázičkou zložkou bez acidickej a naopak, aby došlo k redukcii neznámych v rovnici (41) na jednoduchšie rovnosti:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} \quad (43)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (44)$$

Výpočet povrchovej energie touto metódou je vhodný najmä pre zlúčeniny obsahujúce ióny [8-10,21].

2.2.5 Prístup podľa Wu- harmonického priemeru

Metóda je založená na nasledujúcej rovnici,

$$(1 + \cos \theta)\gamma_L = 4 \left(\frac{\gamma_S^D \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right) \quad (45)$$

pričom celková povrchová energia substrátu je súčtom polárnej a disperznej zložky podľa vzťahu (9). Vyžaduje sa zmáčanie viacerými kvapalinami a výpočet povrchovej energie tuhej látky pre všetky kombinácie. Tento spôsob je vhodný najmä pre nízkoenergetické systémy ako voda a polyméry.

2.2.6 Ďalšie používané metódy

Pre systémy s vysokou energiou (sklá, oxidy a kovy) možno použiť vzťah (46) alebo (47).

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 4 \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \quad (46)$$

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} + 4 \frac{\gamma_S^D \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} \quad (47)$$

Použitie zmáčacích médií s podobnými hodnotami polárnej a disperznej zložky povrchového napätia vedie k nesprávnym výsledkom, preto sa zavádza parameter D .

$$D = \sqrt{(\gamma_L^D)_i (\gamma_L^P)_j} - \sqrt{(\gamma_L^D)_j (\gamma_L^P)_i} \quad (48)$$

Indexy i a j špecifikujú jednotlivé zložky povrchových napätí dvoch rozdielnych kvapalín. Ak je hodnota tohoto parametra vyššia ako 10 mJ/m^2 , bola zvolená správna kombinácia kvapalín [9, 34].

3 MODIFIKÁCIA ZMÁČANIA POVRCHOV

Spočíva v chemickej alebo fyzikálnej zmene vlastností povrchu materiálov. Jedná sa hlavne o zmenu drsnosti a chemickej povahy opracovávaných substrátov. Následný charakter zmáčavosti povrchu je závislý na miere drsnosti povrchu, druhu prítomných funkčných skupín a type použitého zmáčacieho média.

3.1 Úprava drsnosti

Podľa kvality sa rozoznáva matný povrch, kedy je zdrsnenie viditeľné iba po niekoľkonásobnom zväčšení mikroskopom, a opticky sa javí ako strata lesku. Na zdrsnenom povrchu sú nerovnosti viditeľné už voľným okom a rozpoznateľné dotykom. Najväčší význam má zdršňovanie tam, kde je potrebné dosiahnuť maximálnu priľnavosť, teda pri lepení alebo pokovovaní. Povrch plastových predmetov možno zdršňovať viacerými spôsobmi, a to mechanicky alebo chemicky.

Pri mechanickom zdršňovaní nedochádza k chemickej zmene povrchu ani oddelených vrstiev. Väčšinou sa používajú trieskové spôsoby vyznačujúce sa produkciou prachu. Patrí sem brúsenie, pilníkovanie a omieľanie, otryskávanie.

Chemickým zdršňovaním, pri ktorom sa používajú rozličné rozpúšťadlá, sa menia chemické vlastnosti povrchu, odstránených súčastí i použitého leptacieho prostriedku [26].

3.1.1 Leptacie techniky

Pod pojmom leptanie sa rozumie pôsobenie organických alebo anorganických látok na povrch plastu, pri ktorom dochádza ku zmene štruktúry, prípadne chemického zloženia do rôznej hĺbky povrchu, sprevádzané rozpúšťaním povrchových vrstiev, vznikom nízkomolekulových produktov alebo rozpustením prísad a ich vyplavovaním. Osvedčilo sa ako vynikajúci nástroj na úpravu povrchovej drsnosti a efektívna metóda na vylepšenie hydrofilných alebo hydrofóbných vlastností. Slúži ako nástroj na zlepšenie priľnavosti farieb, lepidiel i kovového povlaku. Ruiz a spolupracovníci uverejnili konkrétny proces vytvorenia drsnosti na mieru. Uviedli, ako dĺžka leptania výrazne ovplyvňuje drsnosť a s tým spojenú hodnotu kontaktného uhla zmáčania [26, 16].

Všeobecne sa tieto techniky rozdeľujú podľa viacerých kritérií. Tzv. mokré leptanie zabezpečujú roztoky obsahujúce agresívne chemikálie. Pri suchom leptaní sa využívajú mo-

lekuly plynov. Takto možno leptať povrch fyzikálne (inertné ióny; Ar^+) alebo chemicky (O^+ , ClF_3^+ , XeF_2 a ďalšie). Podľa miery rýchlosti leptania v jednotlivých smeroch sa hovorí o izotropnom a anizotropnom leptaní. Vyššia rýchlosť leptania v jednom smere je charakteristická pre anizotropné leptanie [32].

Proces implantácie atómov prítomných v plazme je jedným z najosvedčenejších. Zaujímavá je skutočnosť, že aj pôsobenie inertnej plazmy obsahujúcej argón vedie k vytvoreniu funkčných skupín kyslíka a dusíka na ošetrovanom povrchu. K začleneniu kyslíka po vystavení vzorky plazme dochádza vždy. Polyméry sa ošetrujú najmä kvôli prechodu z hydrofóbného do hydrofilného stavu [27].

3.2 Nanášanie tenkých vrstiev

V dnešnej dobe je známych množstvo dostupných metód nanášania tenkých vrstiev, pričom každá z nich má svoje výhody i obmedzenia. Avšak medzi najčastejšie používané patria metóda rotačného nanášania „spin-coating“, ponáranie „dip-coating“ a torkrétovacie metódy [7]. Kolektív autorov [30] na konkrétnom príklade porovnal dve zo spomínaných metód. Vyzdvihol najmä nižší stupeň drsnosti a vyššiu rovnorodosť vzoriek pripravených metódou ponárania oproti vzorkám s nastriekanými vrstvami. Prehľad vlastností a použitia koloidných ZnO povlakov ponúka [22].

3.2.1 „Spin-coating“

V prípade postupu rotačného nanášania sa aplikovaný film usadí a vysuší v krátkom čase (niekoľko sekúnd). Mechanizmus pozostáva zo štyroch krokov. Prvým je usadenie roztoku alebo sólu na substráte. Následným roztočením tečie kvapalina vplyvom odstredivej sily smerom k obvodu. Postupným stenčením filmu medzimolekulové interakcie presiahnu odstredivé pôsobenie, stúpne koncentrácia neprchavých zložiek, a preto aj viskozita. V poslednom kroku sa vytvorí gél odparením rozpúšťadla. Rotačné nanášanie poskytuje homogénne povlaky, ale nie je vhodné na usadenie veľmi hrubých filmov na rozľahlé plochy nesymetrického substrátu.

3.2.2 „Dip-coating“

Pri metóde ponárania sa vrstva aplikuje v množstve niekoľko centimetrov za minútu. Je možné tento proces rozčleniť do viacerých fáz, medzi ktoré patrí ponorenie, pokrytie fil-

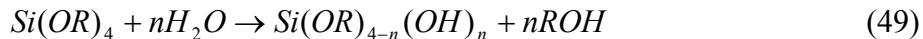
mom, odvodňovanie a odparenie. Daný postup môže byť realizovaný cyklicky alebo kontinuálne. Ponorovou metódou sa získa lepšie usporiadanie molekúl nanášaného činidla, čo vyústi do hutnejšieho a menej drsného filmu ako v prípade rotačného nanášania. Je vhodný na výrobu priehl'adných vrstiev a pokrytie plôch s rozmermi aj niekoľko m², aj keď často vedie k nehomogénnym oblastiam na okrajoch substrátu. Pre obidve metódy platí, že tenšie filmy sú hutnejšie ako hrubé [6,7].

3.2.3 Materiály pripravené metódou sól- gél

Sól- gélové materiály vypĺňajú širokú škálu anorganických a organicko- anorganických kompozitov, ktoré možno pripraviť rovnakou stratégiou. Tento postup obsahuje sól- gélové spracovanie zahŕňajúce generáciu koloidných suspenzií, tzv. sólov, prevedených na viskózne gély a následne na tuhé látky [6].

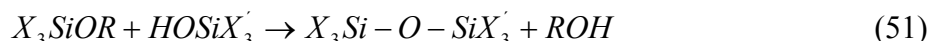
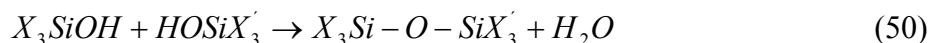
Reakčný mechanizmus zahŕňa niekoľko krokov: hydrolýzu, kondenzáciu, želatinizáciu, zrenie, sušenie a zhutňovanie.

V prvom kroku sa hydroxylový ión naviaže na atóm kovu podľa nasledujúcej schémy,



pričom, ak R reprezentuje alkyl, $\bullet OR$ je alkoxy a ROH následne alkohol [7].

Kondenzáciou dochádza ku vzniku éterových mostíkov kov- kyslík- kov dvoma spôsobmi:



Homokondenzáciou reagujú navzájom molekuly hydroxylov. V prípade rovnice (51) sa jedná o heterokondenzáciu. Hydrolýza, tak ako aj kondenzácia, môže prebiehať v prítomnosti kyslého i zásaditého katalyzátora.

Želatinizácia nastane, ak sa vytvoria väzby medzi jednotlivými časticami sólu po hydrolýze a kondenzácii. Tento počiatočný gél má vysokú viskozitu ale nízku elasticitu. Preto možno danú situáciu identifikovať náhlým nárastom viskozity.

Zrenie sprevádza niekoľko javov. Jedným z nich je vytvorenie ďalších kyslíkových mostíkov, ktoré môže pokračovať ešte niekoľko mesiacov pri laboratórnej teplote. Miera tohoto sieťovania závisí na pH, teplote a zložení gélu. Výsledným prejavom uskutočnených pro-

cesov je stuženie a zmrštenie vzorky, ktoré vedie k vypudeniu kvapaliny z pórov gélu. Ak sú gélové vzorky v hermeticky uzatvorenej schránke, homogénny gél sa zmení na transparentný monolit ponorený v kvapaline. Tento dej je známy pod pojmom syneréza [1,6].

Sušenie má štyri hlavné stupne. V oblasti konštantnej rýchlosti sušenia sa gél zmrští podľa objemu vyparenej kvapaliny. To je uskutočniteľné len ak je gél dostatočne flexibilný. V prípadoch prudkého sieťovania sa môže gél zmrštíť rýchlejšie ako sa stihne kvapalina odpariť. Potupným vysušovaním, zmršťovaním a sieťovaním gélu sa zvyšuje jeho tuhosť až do takej miery, že kvapalina začne vstupovať do pórov. To spôsobí vysoký tlak a vznik trhlín. Nasledujú dve oblasti poklesu rýchlosti sušenia, pričom v prvej prevažná väčšina kvapaliny ustupuje do pórov a tenká vrstva filmu zostáva na ich stenách. Tok filmu smeruje k povrchu, čo zase podporuje vysušovanie. Pri druhom poklese rýchlosti sušenia je náročné zachovať film kvapaliny na stenách pórov v dôsledku vyparovania, a znížením rýchlosti sa poruší. Predpoveď tejto fázy nie je ľahká, pretože závisí na distribúcii veľkosti pórov a teplote. Pretože vznik trhlín nie je žiadaný, existujú spôsoby ako sa im vyhnúť. Jednou z možností je pridanie chemických prísad usmerňujúcich sušenie alebo uskutočnenie procesu pri extrémnych podmienkach.

Priebeh zhutňovania sa člení na tri regióny. V prvej časti, pri teplote do 200°C, sa objavuje významná strata hmotnosti ale malé zmrštenie. Druhé štádium sa prezradí výrazným zvýšením percenta úbytku. Tretia etapa sa uskutočňuje pri teplotách nad 700°C. Nastáva prudký vzrast rýchlosti zmrštenia pri takmer nemennej hmotnosti [6].

Týmto postupom možno pripraviť dva hlavné druhy materiálov. Patria sem sál- gélové silikáty a gély oxidov kovov.

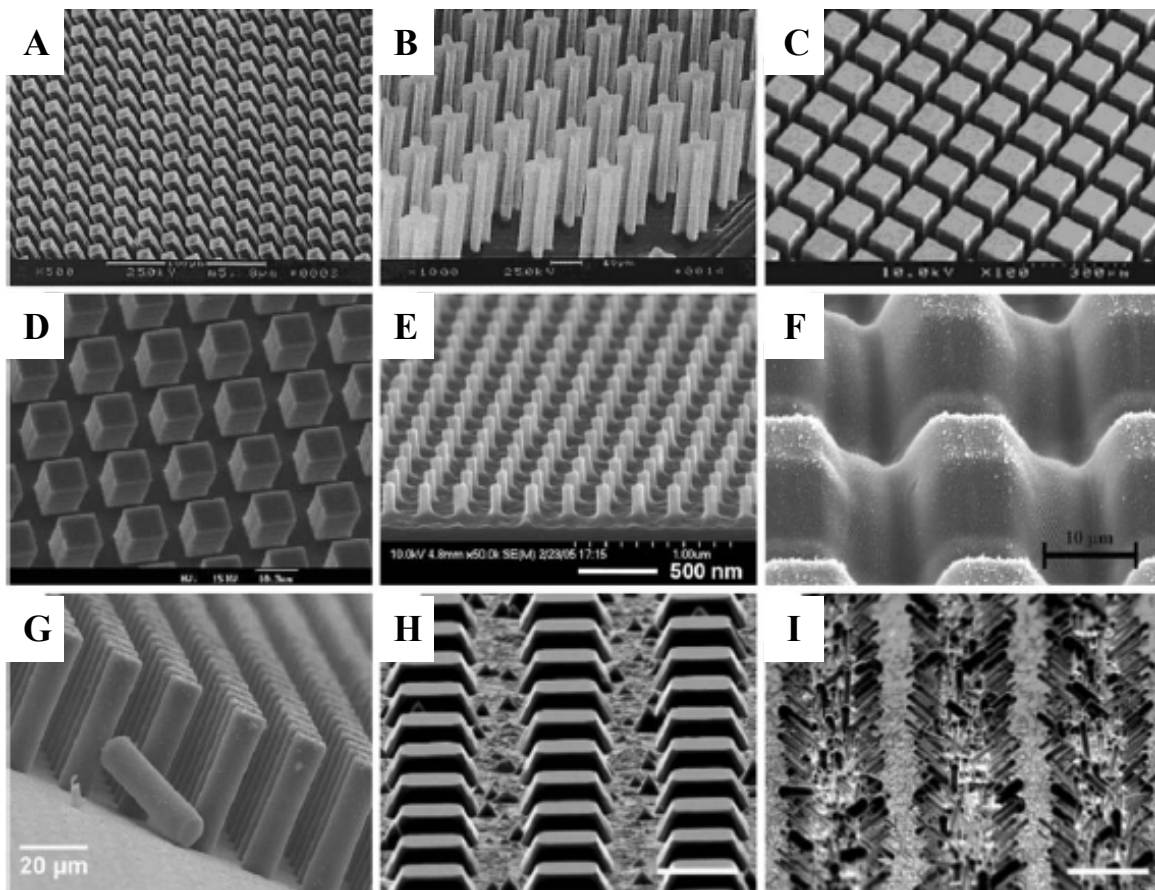
Požadované teploty pre väčšinu štádií výroby sú nízke, mnohokrát blízke laboratórnej teplote, čo minimalizuje termickú degradáciu samotného materiálu a zabezpečuje dosiahnutie vysokej čistoty a stechiometrie. K tomu prispieva aj prchavosť reaktantov, ktoré sa dajú vyčistiť jednoduchými metódami (destiláciou, sublimáciou). Možno vyrobiť porézne materiály s kontrolovanou veľkosťou pórov, a to prispôbením chemickej štruktúry, podmienkami spracovania i reaktantami [6]. Tento spôsob umožňuje výrobu produktov mnohých netradičných tvarov, medzi ktoré patria vlákna, práškové materiály, vzorkované povrchy, vlnovody [7].

3.3 Iné spôsoby úpravy povrchov

Možno sem zaradiť kryštalizáciu a litografické techniky. Tsujii prvýkrát použil kryštalizáciu na prípravu superhydrofóbného povrchu riadenou rýchlosťou chladenia. Vznikol kryštalický útvar fraktálového typu [5].

3.3.1 Litografia

Litografické techniky zahŕňajú pestrú škálu vyhotovených štruktúr na základe prenosu vzoru zo šablóny na povrch substrátu. Výhoda spočíva v možnosti viacnásobného prepisu [5].



Obr. 8. Povrchové úpravy sprostredkované litografickou technikou. A) fotolitografické vežičky, B) zamýšľané stĺpy, C) kremiková doštička s kockami, D) fotolitografické vežičky, E) kremikové nanoveže, F) laserom modifikovaný SU8 povrch, G) SU8 vežičky, H) kremikové ostrovčeky, I) kremikové nanovlákná na ostrovčekoch [5].

Najvýznamnejším predstaviteľom je fotolitografia. Osvetlením vzorky UV žiarením cez masku dochádza k zmene povrchu na mikrometrickej úrovni. Široko sa využíva na výrobu integrovaných obvodov, kde sa často nazýva aj mikrolitografia.

Pre ešte vyššie rozlíšenie (nanolitografia) sa používajú metódy bez masiek. Nasmerovaný elektrón alebo lúč iónov zanechá po dopade stopu v povrchu. Rozlíšenie je obmedzené veľkosťou stopy daného lúča. Závažná nevýhoda metódy spočíva v pomalej rýchlosti. Používa sa na výrobu masiek pre fotolitografiu alebo výrobu prototypov bez použitia drahej masky. [32].

4 POVRCHY EŠTE BLIŽŠIE

Okrem vyššie zmienených experimentálnych techník, ktorými sa popisuje zmáčanie povrchov, existujú i ďalšie metódy zaoberajúce sa povrchmi tuhých látok z iného hľadiska. Skúmajú sa nimi príčiny charakteru zmáčania. Možno sem zaradiť určovanie drsnosti, zobrazovanie povrchovej topografie, alebo testovanie prítomnosti špecifických funkčných skupín. Nižšie uvedené metódy boli použité na charakteristiku povrchov v experimentálnej časti diplomovej práce.

4.1 Skúmanie povrchovej topografie pomocou SPM- AFM

SPM- „Scanning probe microscopy“- Mikroskopia skenujúcou sondou predstavuje súbor experimentálnych metód, ktorými sa študujú povrchové štruktúry na atómovej úrovni, s možnosťou vizualizácie trojrozmerného obrazu povrchu. Metodika nie je limitovaná na špecifické prostredie. SPM sa používa v ultravákuu, okolitom prostredí alebo v kvapalnom prostredí, čo je vhodné najmä pre biologické preparáty.

4.1.1 AFM- „Atomic force microscopy“- Mikroskopia atómových síl

Je jednou z techník používajúcich sondu. Na konci pružného ramienka je umiestnený hrot s veľmi nízkou tuhosťou ($\sim 1 \text{ N/m}$)- nižšou ako je tuhosť medziatómových väzieb, aby nedošlo k poškodeniu povrchu (v opačnom prípade sa používa zámerne na tvorbu zárezov, dier a výstupkov- modifikácia povrchov, nanolitografia). Metóda je založená na meraní sily pôsobiacej medzi hrotom a vzorkou. Táto vzájomná interakcia spôsobuje ohyb a odklon ramienka. Zo známej konštanty tuhosti ramienka a nameranej výchylky možno vypočítať veľkosť sily. Mikroskopia atómových síl pracuje vo viacerých módoch. Pri kontaktnom režime pôsobí na hrot odpudivá sila a následne sa zaznamenávajú výchylky ramienka, alebo sa nakláňaním vzorky zabezpečuje konštantný priebeh pôsobiacej sily. Nekontaktný mód, mód prítlačlivých síl, sa vyznačuje vibrujúcim ramienkom v blízkosti skúmaného povrchu. Meria sa tak pôsobenie Van der Waalsových, magnetických alebo elektrostatických síl. Poklepový režim („tapping mode“) tvorí prechod medzi vyššie spomenutými dvomi, kedy pri kmitaní ramienka dôjde občas i k dotyku hrotu s povrchom. AFM sa aplikuje všade tam, kde je potrebná analýza povrchov aj nanočastíc, a ako nezobrazovacia technika na meranie intermolekulových a intramolekulových síl, či odhadov tvr-

doty povrchov pevných látok. V uvedenej literatúre [37,38] sa nachádza popis používaných hrotov a iných súčastí prístrojov, ako i ďalších odvodených príbuzných techník.

4.2 Infračervená spektroskopia

Označovaná „FTIR“, z anglickej skratky „Fourier transform infrared“. Základom tejto metódy je interakcia elektromagnetického žiarenia s hmotou v rozsahu vlnových dĺžok ($1 \div 1000$) μm , teda ($10000 \div 10$) cm^{-1} . Rozdeľuje sa na tri oblasti. Blízka infračervená oblasť („NIR“) s rozsahom vlnočtov ($12500 \div 4000$) cm^{-1} , kde sa uskutočňujú energeticky menej náročné elektrónové prechody a vyššie harmonické a kombinačné frekvencie vibračne-rotačných prechodov. Stredná infračervená oblasť („MIR“) s vlnočtom ($4000 \div 200$) cm^{-1} je analyticky najvýznamnejšia, pretože v nej nastáva väčšina základných vibračne-rotačných prechodov. Ďaleká infračervená oblasť („FIR“) v intervale ($200 \div 10$) cm^{-1} je charakteristická pre absorpciu torzných a deformačných vibrácií a čisto rotačných prechodov. Výsledkom interakcie je absorpcia žiarenia a zmena vibračne-rotačného alebo iba rotačného stavu molekúl, či skupín atómov v molekule. V získanom spektre sa prejavujú iba vibračné prechody, v ktorých pri absorpcii kvanta žiarenia dôjde k zmene dipólového momentu. V opačnom prípade je molekula „neviditeľná“. Kľúčovú úlohu pre aktivitu vibrácií má symetria molekuly. Typické spektrum predstavuje závislosť intenzity absorbovaného žiarenia na vlnovej dĺžke alebo jej prevrátenej hodnote- vlnočte. Špecifické skupiny atómov v molekule poskytujú charakteristické absorpčné pásy, podľa ktorých možno rozpoznať funkčné skupiny prítomné vo vzorke a ich pravdepodobné usporiadanie. Prilahlé skupiny sa navzájom ovplyvňujú, a aj keď existuje veľké množstvo možných vibrácií, nie je prakticky možné nájsť dve zlúčeniny s totožnými rotačne- vibračnými spektrami, preto sa oblasť vlnočtov ($1500 \div 600$) cm^{-1} nazýva „oblasťou odtlačku prstu molekuly“ [39].

4.3 Elektrické vlastnosti fázového rozhrania a veľkosť častíc

Väčšina heterogénnych koloidných systémov s vodným prostredím nesie na fázovom rozhraní tuhú látku/ kvapalina elektrický náboj, ktorý významne vplyva na ich stabilitu. Tento elektrický náboj vzniká viacerými mechanizmami (ionizáciou povrchových vrstiev, prednostným rozpúšťaním niektorého iónu mriežky, rozštiepením kryštálu a ďalšími). Pri styku s roztokom priťahuje nabitý povrch (súčasť tuhej fázy alebo naadsorbovaná vrstva s hrúbkou jedného iónu) ióny s opačným znamienkom čím sa neutralizuje náboj povrchu,

a vzniká útvar s dvoma opačne nabitými vrstvami- elektrická dvojvrstva. Medzi nabitým povrchom a zvyškom objemovej fázy sa vytvorí potenciálový rozdiel. K prvej, Sternovej vrstve je elektrostatičnými a adsorpčnými silami viazaná druhá, vonkajšia vrstva. Sternova vrstva sa viaže prevažne adsorpčnými silami. Ďalšie ióny, pripútané elektrostatičnými silami tvoria Gouyovu- Chapmanovu vrstvu. Potenciál klesá prudko na hodnotu potenciálu Sternovej vrstvy a potom pozvoľna k nule. Pri relatívnom pohybe tuhej fázy s elektrickou dvojvrstvou voči roztoku sa elektrická dvojvrstva ocitá v oblasti rýchlostného gradientu. Potenciál na pohybovom rozhraní sa nazýva elektrokinetický alebo ζ - potenciál. Jeho hodnota nepresahuje 0,1 V a možno ju výrazne ovplyvniť prídavkom elektrolytov, a to i v nízkych koncentráciách. Nastávajú elektrokinetické javy: elektroforéza, elektroosmóza, sedimentačný a prúdový potenciál. Elektroforézou sa nazýva pohyb častíc s elektrickou dvojvrstvou v disperznom prostredí. V elektrickom poli sa náboj častice s prirnutou vrstvou pohybuje k jednej elektróde a zvyšok difúznej vrstvy k druhej elektróde. Pri jednosmernom pohybe disperzných častíc vyvolanom mechanickou silou nastáva jav- sedimentačný potenciál. Veľkosť sedimentačného potenciálu závisí na výškovom rozdieli, rozmere a koncentrácii častí, rozdielu hustôt častíc a prostredia, viskozite, permitivite a konduktivitě systému. Elektroosmóza je prietok kvapaliny kapilárou (sústavou kapilár) vplyvom potenciálového spádu. Analogicky k sedimentačnému potenciálu; pri prietoku roztoku elektrolytu kapilárou vplyvom tlaku (mechanického pôsobenia) sa vytvorí medzi oboma koncami poréznej prepážky prúdový potenciál alebo potenciál prúdenia.

Jednou z možností, akou sa stanovuje veľkosť častíc, je metóda rozptylu svetla. Meria sa priamo intenzita rozptýleného svetla (nefelometria), alebo sa meria zoslabenie primárneho lúča spôsobené rozptylom pri priechode disperzným systémom (turbidimetria). Používajú sa rovnice (52) a (53).

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (52)$$

$$\frac{H_{\lambda}c}{T} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (53)$$

K - rozptylová konštanta, c - koncentrácia, R_{θ} - Rayleigho pomer, M - molekulová hmotnosť disperzného podielu, B - druhý viriálny koeficient, H_{λ} - rozptylová konštanta pre turbiditu T . Uvedené rovnice predstavujú rovnice priamok s posunutím na osi y. Preto zobrazením zá-

vislosti ľavej strany na koncentracii možno ako úsek na osi y vypočítať prevrátenú hodnotu molekulovej hmotnosti, pre ktorú tiež platí vzťah (54).

$$M = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \rho N_A \quad (54)$$

Pre stredný priemer jednej sférickej disperznej častice platí

$$d = \left(\frac{6M}{N_A \pi \rho} \right)^{1/3} \quad (55)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta [1,23].

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

5 MATERIÁLY, ZARIADENIA A METÓDY

5.1 Skúmané vzorky

5.1.1 Kremíkové doštičky

Boli dostupné v dvoch prevedeniach od spoločnosti ON Semiconductor, Rožnov pod Radhoštěm, ČR. Leštené kruhové dosky s priemerom 100 mm a neleštené obdĺžnikové dosky s rozmermi (100 x 147) mm; s orientáciou (111), p typ, hrúbkou (525 ± 25) μm , odporom ($7 \div 14$) Ωcm , legované bórom.

5.1.2 Práškové materiály

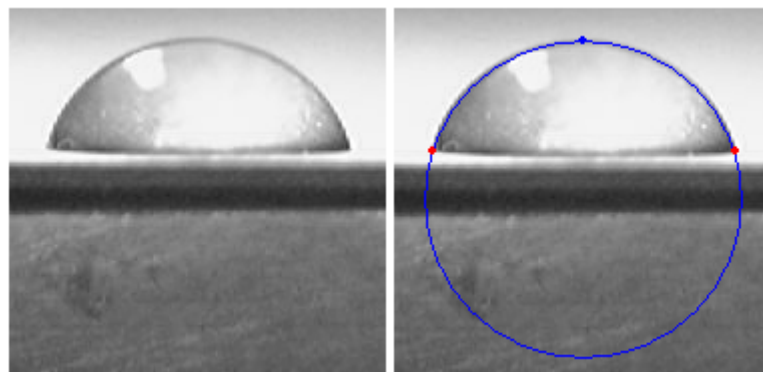
Kaolín bol zadovážený od firmy Imerys Minerals Ltd, Par, Cornwall, UK ako „SPS China Clay“.

α - Al_2O_3 bol obstaraný dodávateľom Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company, Nemecko.

5.2 Prístroje, princípy, špecifikácie meraní

Všetky merania boli vykonávané pri laboratórnej teplote (23 ± 1)°C.

5.2.1 Metóda sediacej kvapky



Obr. 9. Kvapka glycerolu sediaca na neleštenom povrchu kremíkovej doštičky a príklad vyhodnotenia pre kontaktný uhol $72,1^\circ$.

Na skúmaný substrát bolo umiestnených niekoľko kvapiek zmáčacej kvapaliny vždy s objemom 4 μl . Pred meraním s ďalšou kvapalinou bola vzorka opláchnutá destilovanou vodou a etanolom, pozvoľne vysušená na vzduchu. Uhly zmáčania kremíkových doštičiek boli určené vyhodnotením odfotoграфovaného profilu sediacej kvapky s použitím softwaru SeeSystem, Masarykova univerzita, Brno.

5.2.2 Washburnova metóda

Špeciálna kapilára so sklenenou prepážkou bola naplnená približne rovnakým množstvom vzorky a následne 20-krát sklepnutá z dôvodu odstránenia vzniknutých vzduchových „bublín“ a zabezpečenia rovnakej miery kompresie prášku. Na stanovenie kontaktných uhlov bol použitý tenzometer K12e so systémom LabDesk 2.0 od spoločnosti Krüss GmbH, Nemecko. Boli nastavené nasledovné parametre merania: umiestňovanie kapiláry do požadovanej polohy rýchlosťou 6 mm/min., ponor 3 mm, citlivosť váh 0,0005 g a trvanie merania 300 s.

5.2.3 ζ - potenciál a analýza veľkosti častíc

Experiment bol uskutočnený na analyzátore ζ - potenciálu ZetaPlus s goniometrom od Brookhaven Instruments Corporation, USA. Vyšetrovaná disperzná sústava (skúmaný práškový materiál a destilovaná voda alebo 0,1M- KCl) bola pred meraním 30 min. redispergovaná ultrazvukom. Meranie ζ - potenciálu aj rozmeru častíc bolo vykonané opakovane v priebehu 5 minút.

5.2.4 Zobrazenie povrchového reliéfu

Topografia povrchu kremíkových doštičiek bola skúmaná pomocou SPM (Mikroskopu skenujúceho sondou), NTEGRA- Prima od spoločnosti NT- MDT, Holandsko; metodikou AFM (Mikroskopu atómových síl). Meranie prebiehalo na vzduchu (v okolitej atmosfére) so sondou NSG10 pre nekontaktné módy od výrobcu NT- MDT. Počas merania boli nastavené nasledujúce parametre: semikontaktný mód merania, rýchlosť skenovania cca 0,3 Hz na ploche s rozmermi (40 x 40) μm . Rozlíšenie obrázkov (256 x 256) dpi.



Obr. 10. Prístroj použitý pre SPM [35].

5.2.5 Infračervená spektroskopia

Analýza práškových vzoriek bola vykonaná v transmisnom režime metódou KBr disku na prístroji FTIR- 8601PC od spoločnosti SHIMADZU, SHIMADZU EUROPA GmbH, Nemecko. Prístroj bol kalibrovaný na okolité prostredie so vzorkou čistého KBr. Vzorky kaolínu a α - Al_2O_3 boli rozotrené spolu s KBr v achátovej trecej miske, a po stlačení na požadovaný tvar umiestnené do nástavca. Analýza bola uskutočnená v rozsahu vlnočtov $(4000 \div 700) \text{ cm}^{-1}$ s krokom po 2 cm^{-1} .

5.3 Aplikované spôsoby výpočtu povrchových energií

Povrchové energie skúmaných substrátov boli vyhodnotené tromi metódami:

- metódou Owensa, Wendta, Rabela a Kaelbleho podľa rovníc (34)- (36)
- Fowkesovou metódou podľa rovnice (37)
- Wu metódou harmonického priemeru s rovnicou (45).

Celková povrchová energia bola dopočítaná využitím vzťahu (9).

Pri výpočtoch boli zohľadnené všetky možné kombinácie zmáčacích kvapalín. Konečná hodnota povrchovej energie bola určená aritmetickým priemerom čiastkových výsledkov s uvedením smerodajných odchýlok. Odchýlky v prípade OWRK spôsobu boli vypočítané na základe koeficientov spoľahlivosti regresných priamok zobrazených v príslušných grafoch.

Tab. 1. Povrchové napätia použitých kvapalín s disperznými a polárnymi zložkami.

Kvapalina	σ_L [mN/m]	σ^D [mN/m]	σ^P [mN/m]
Dijódmétán	50,8	50,8	0,0
Dimetylsulfoxid	44,0	36,0	8,0
Etanol	22,1	17,5	4,6
Etylénglykol	47,7	26,4	21,3
Glycerol	63,4	37,0	26,4
n- Hexán	18,4	18,4	0,0
Voda	72,8	26,0	46,8

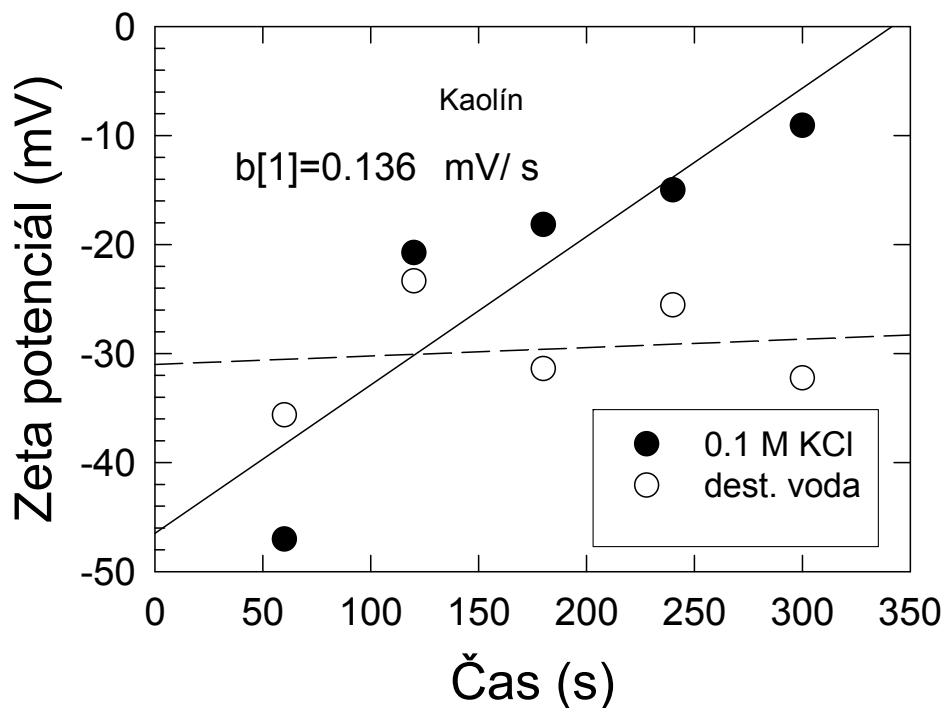
6 ANALÝZA ZETA POTENCIÁLU A VEĽKOSTI ČASTÍČ

6.1 Kaolín

6.1.1 Analýza ζ -potenciálu kaolínu

Tab. 2. Zmena veľkosti ζ -potenciálu v čase aj s priemernými hodnotami v destilovanej vode a 0,1M- KCl pre kaolín.

t [s]	ζ -potenciál [mV]	
	Voda	0,1M- KCl
60	-35,63	-47,02
120	-23,33	-20,74
180	-31,38	-18,15
240	-25,53	-14,98
300	-32,22	-9,05
-	-30 ± 2	-22 ± 7



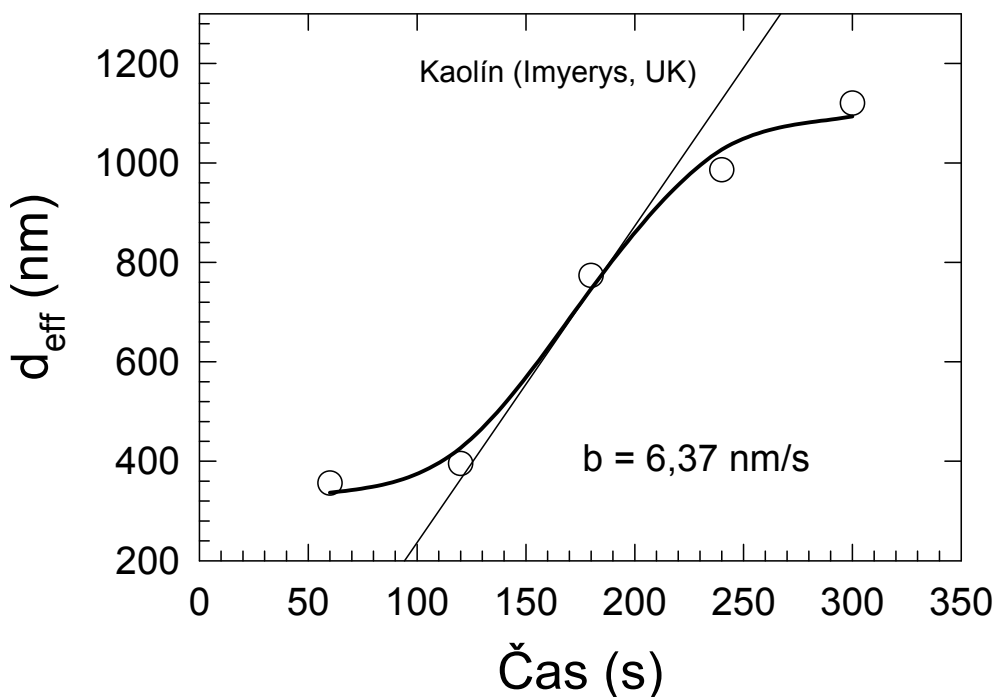
Obr. 11. Závislosť ζ -potenciálu kaolínu na čase v destilovanej vode a 0,1M- KCl.

Na Obr. 11 je zaznamenaná zmena hodnôt ζ - potenciálu pre obidve disperzné prostredia. V prípade destilovanej vody možno považovať jeho priebeh za takmer konštantný, alebo aspoň kolísajúci v úzkom intervale. ζ - potenciál kaolínu v 0,1M- KCl mal podobu rastúcej funkcie. Smernica regresnej priamky pre 0,1M- roztok o veľkosti 0,136 mV/ s predstavuje rýchlosť potenciálovej zmeny pravdepodobne spôsobenej postupným zabudovaním draslíka do štruktúry kaolínu. Namerané hodnoty ζ - potenciálu vo vode a 0,1M- KCl v Tab. 2 potvrdzujú záporný náboj povrchu a relatívne vysokú elektrostatickú stabilitu.

6.1.2 Analýza veľkosti častíc kaolínu

Tab. 3. Zmena efektívneho priemeru d_{eff} častíc kaolínu v čase.

t [s]	d_{eff} [nm]	Φd_{eff} [nm]
60	355,9	730 ± 150
120	395,5	
180	773,6	
240	985,9	
300	1120,0	

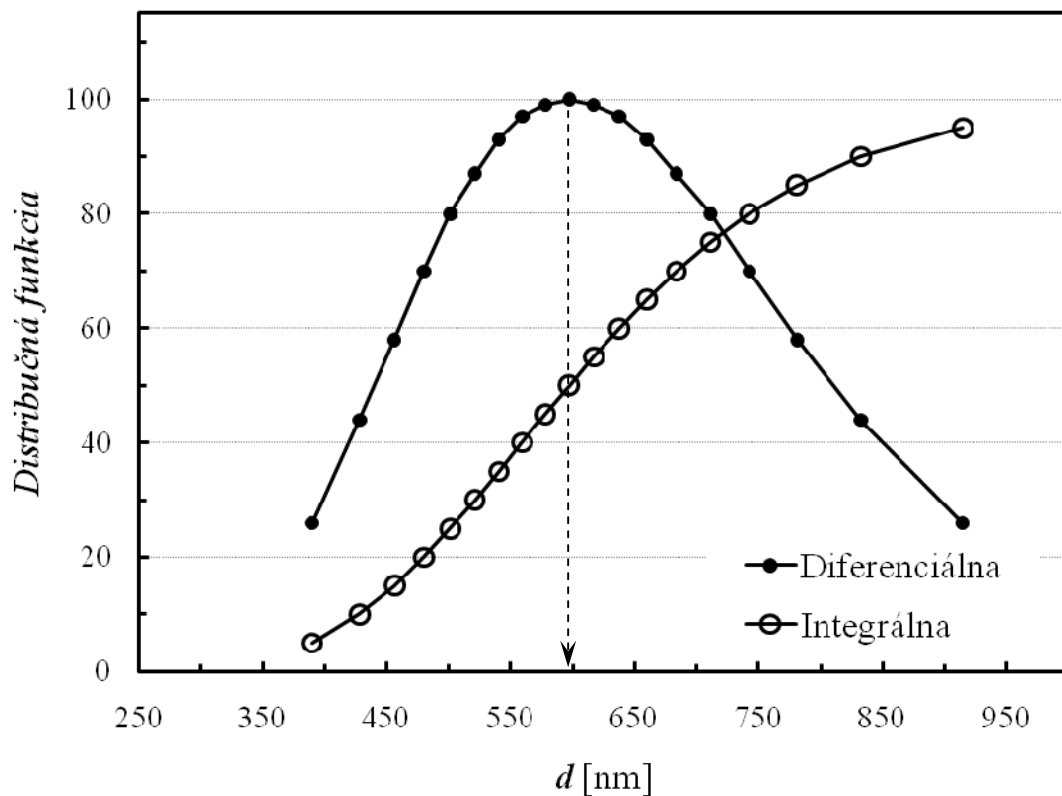


Obr. 12. Zmena veľkosti efektívneho priemeru častíc kaolínu v závislosti na čase.

Experimentálne nameranými bodmi zmeny efektívneho priemeru častíc kaolínu na čase na Obr. 12 bola preložená 4-parametrická funkcia (sigmoid). Základná rovnica aj hodnoty jednotlivých parametrov s odchýlkami sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4. Konkrétne hodnoty parametrov sigmoid- funkcie.

$y = y_0 + \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}}$	Parameter	Hodnota	Odchýlka
	a	783	139
	b	30	15
	x_0	175	13
	y_0	321	88



Obr. 13. Zobrazenie diferenciálnej a integrálnej rozdeľovacej funkcie veľkosti častíc kaolínu.

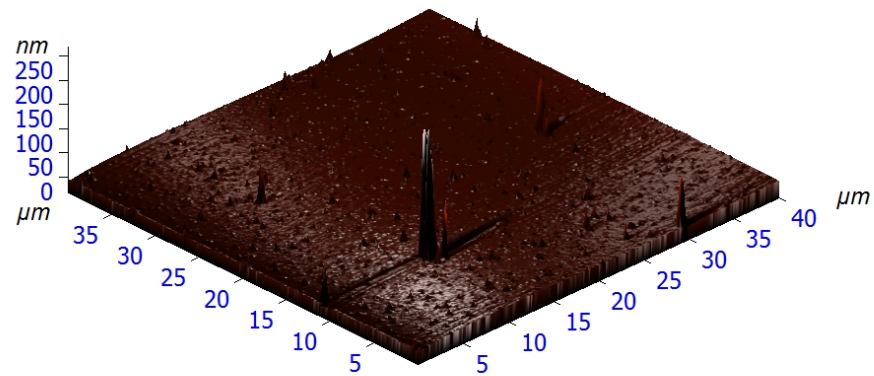
Bola určená priemerná veľkosť častíc kaolínu, a to (730 ± 150) nm. V sústave boli prítomné častice s rôznymi rozmermi charakterizované stupňom polydisperzity 0,07. Najviac boli zastúpené častice s priemerom 597 nm, čo je vyjadrené šípkou na Obr. 13. V Tab. 3 aj na

Obr. 12 je zreteľný nárast rozmeru častíc v čase. Rýchlosť tejto zmeny bola odčítaná zo smernice dotyčnice sigmoidu v inflexnom bode, a predstavuje hodnotu 6,37 nm/ s.

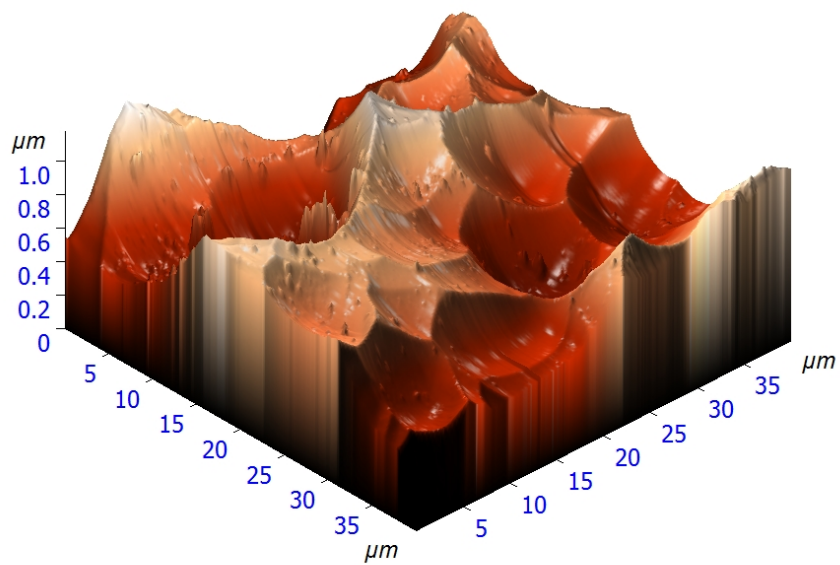
6.2 α - Al₂O₃

Analýza veľkosti častíc ani ζ - potenciálu zafírového prášku nebola uskutočnená z technických dôvodov (kvôli nemožnosti merania v kremíkových kyvetách o danom rozmere).

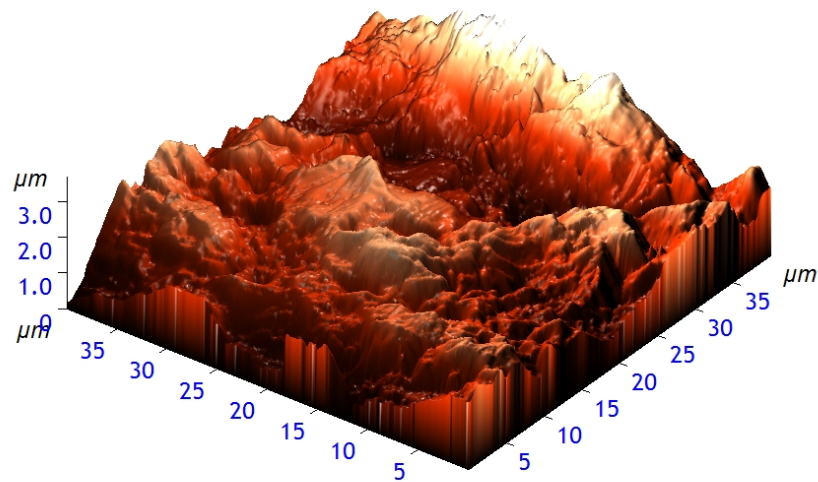
7 POVRCHOVÝ RELIÉF KREMÍKOVÝCH DOŠTIČIEK



Obr. 14. Topografia lešteného „zrkadlo“ povrchu kremíku.



Obr. 15. Topografia matného povrchu kremíku.



Obr. 16. Topografia nelešteného povrchu kremíku.

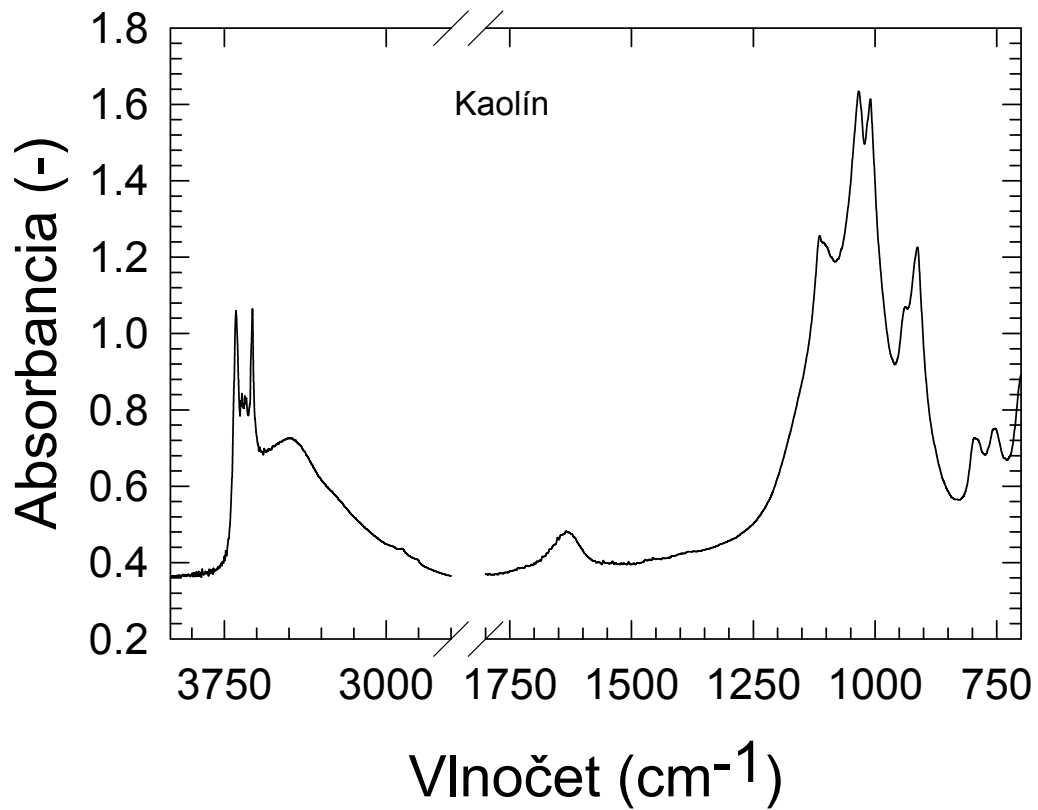
Použitím AFM boli zobrazené detaily povrchov kremíkových substrátov. Ako je zrejmé na *Obr. 14*, leštený „zrkadlo“ kremíkový povrch mal najnižší stupeň drsnosti, rádovo v desiatkach nanometrov, čo bolo na hranici rozlíšenia prístroja. Výrazný výstupok, prítomný v spodnej časti obrázka, mohol byť spôsobený práve nasadnutou čiastočkou prachu.

Kremík s matným povrchom na *Obr. 15* mal už povrch rozčlenený zreteľnejšími priehlbnami v rozsahu desiatok mikrometrov.

Najdrsnejší povrch bol charakteristický pre neleštený kremík- *Obr. 16*. Jednotlivé štruktúry presahovali jednotky mikrometrov.

8 FTIR ANALÝZA PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮV

8.1 FTIR kaolínu



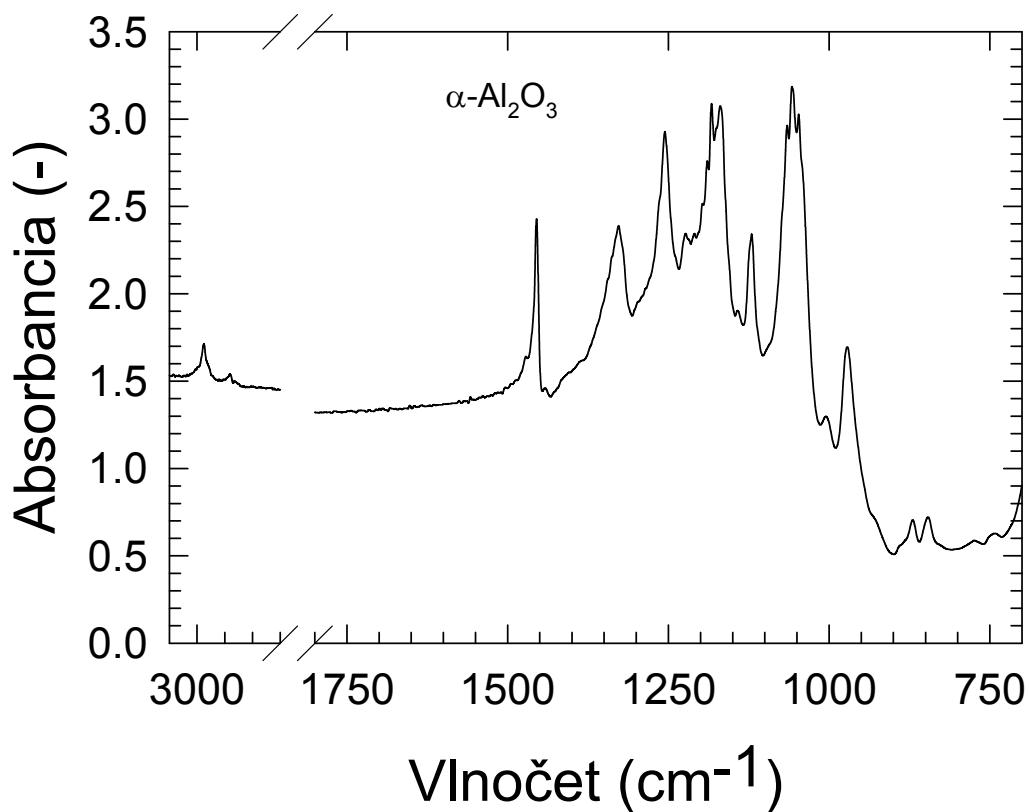
Obr. 17. Infračervené spektrum kaolínu.

Tab. 5. Vyhodnotenie infračerveného spektra kaolínu.

Vlnóčet [cm^{-1}]	Skupina	Vlnóčet [cm^{-1}]	Skupina
754	Al-O-H stopy Si	1635	H ₂ O
796		3465	O-H
912	Al-O-H Si-O-Si	3620	
1010		3654	
1033		3695	
1112	Si-O-Si		

Analýza FTIR spektra na *Obr. 17* odhalila funkčné skupiny prítomné v štruktúre kaolínu [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Ich prehľad je uvedený v *Tab. 5*. Boli potvrdené viaceré typické pásy identifikujúce kaolín a publikované viacerými autormi [40,44,45]. Patria k nim pásy pri vlnočtoch 912, 1033, 3620 a 3695 cm^{-1} . Pásy na vlnočtoch 1635 cm^{-1} a 3465 cm^{-1} patrili hydroxylovej skupine z naadsorbovanej vzdušnej vlhkosti. Qtaitat, Al- Trawneh [42] ponúkli kompletnú štúdiu i sušených vzoriek. Uverejnený bol i článok [41] zaoberajúci sa okolnosťami ovplyvňujúcimi intenzitu pásov $-\text{OH}$ skupín v okolí vlnočtu 3600 cm^{-1} .

8.2 FTIR $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Obr. 18. Infračervené spektrum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tab. 6. Vyhodnotenie infračerveného spektra α - Al_2O_3 .

Vlnočet [cm^{-1}]	Skupina	Vlnočet [cm^{-1}]	Skupina
846	Si-O-H	1182	C-O
869		1255	
972	Al-O-H	1326	C-H
1047	Si-O-Si	1454	
1120	Si-O-Si	2975	O-H
1168		-	-

Bola vykonaná FTIR analýza práškového α - Al_2O_3 . IČ spektrum je uvedené na *Obr. 18*. V *Tab. 6* sú vyznačené najvýraznejšie pásy s priradenými funkčnými skupinami. Bola potvrdená prítomnosť zoskupenia Al-O-H na vlnočte 972 cm^{-1} a 1047 cm^{-1} , ale objavili sa aj iné, pre Al_2O_3 netypické, funkčné skupiny. Vlnočet 2975 cm^{-1} možno prehliadnuť, pretože Al_2O_3 je v rozsahu $(50000 \div 1650) \text{ cm}^{-1}$ „neviditeľný“ [46], a preto sa tiež používa ako nosič pre spektrálnu analýzu iných vzoriek [47,48].

9 NAMERANÉ HODNOTY KONTAKTNÝCH UHLOV

V nasledujúcej časti sú uvedené konkrétne hodnoty kontaktných uhlov zmáčania kremíkových doštičiek a práškových materiálov.

9.1 Kremíkové doštičky

Uhly zmáčania boli merané so štyrmi kvapalinami, a to destilovanou vodou, dijódmetánom, etylénglykolom a glycerolom. Hodnoty sú zaznamenané v *Tab. 7- Tab. 9.*

Tab. 7. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov na neleštenom kremíkovom povrchu.

θ [°]			
Voda	Glycerol	Etylénglykol	Dijódmetán
81,0	73,0	31,0	46,7
81,0	72,7	30,6	46,4
80,6	72,5	30,4	45,9
80,5	72,4	30,3	45,4
80,1	72,1	30,3	45,1
79,8	71,9	30,2	45,0
79,2	71,3	30,0	44,5

Tab. 8. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov pre leštený "zrkadlo" povrch kremíku.

θ [°]			
Voda	Glycerol	Etylénglykol	Dijódmetán
47,7	37,0	27,5	37,2
45,9	36,8	26,7	37,2
45,7	36,7	26,2	37,2
44,7	36,6	26,1	36,9
44,7	35,7	25,9	36,1
44,3	35,6	25,1	36,1
44,3	34,4	24,6	36,1

Tab. 9. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov na matnom kremíkovom povrchu.

θ [°]			
Voda	Glycerol	Etylénglykol	Dijódmetán
55,6	50,7	30,2	41,4
55,1	50,5	30,2	41,2
54,4	50,4	30,2	40,4
53,4	49,4	29,0	40,4
53,4	49,4	28,5	40,3
53,1	48,4	26,7	40,1
50,3	47,3	25,9	40,1

Tab. 10. Priemerné uhly zmáčania so smerodajnými odchýlkami pre všetky kremíkové povrchy a použité kvapaliny.

	θ [°]		
	Neleštený	Zrkadlo	Matný
Voda	80,3 ± 0,6	45,3 ± 1,1	53,6 ± 1,6
Etylénglykol	30,4 ± 0,3	26,0 ± 0,9	28,7 ± 1,6
Glycerol	72,3 ± 0,5	36,1 ± 0,9	49,4 ± 1,1
Dijódmetán	45,6 ± 0,7	36,7 ± 0,5	40,6 ± 0,5

Aplikovaním zmáčacích médií na skúmané substráty boli získané výsledky, ktoré sú uvedené v Tab. 10. Je zjavné, že vo všetkých prípadoch mali kontaktné uhly najvyššie hodnoty pre neleštený kremíkový povrch. Približne rovnako dobre zmáčané boli etylénglykolom. Najnižšie uhly zmáčania boli namerané na leštenom „zrkadlo“ povrchu. Ani jedna zo skúmaných kremíkových doštičiek nejavila pre použité kvapaliny nezmáčavý charakter.

9.2 Práškové vzorky

Konkrétne hodnoty pre grafické znázornenia závislosti hmotnosti nasiaknutej kvapaliny na čase z Obr. 19- Obr. 30 sú vložené v prílohe P I- P IV.

Materiálové konštanty C pre merania s kaolínom a α - Al_2O_3 boli vypočítané ako aritmetický priemer hodnôt jednotlivých meraní vzoriek s n- hexánom; Obr. 19 a Obr. 25.

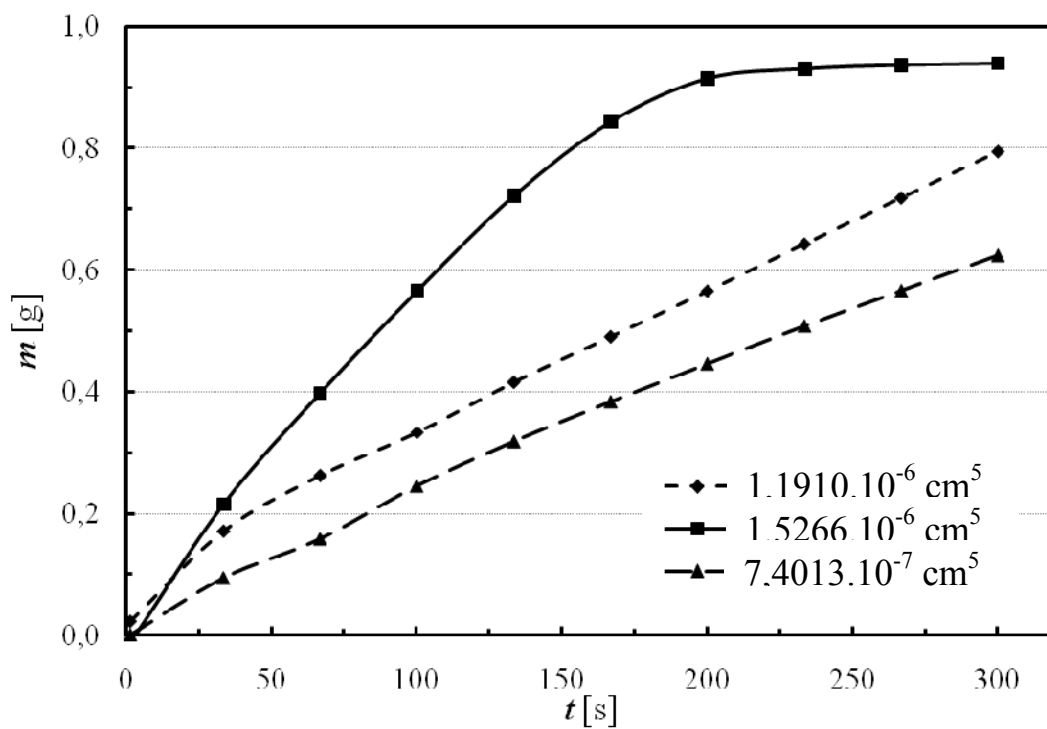
Konkrétné hodnoty materiálových konštánt zadávaných do systému LabDesk 2.0 pre odčítanie uhlov zmáčania:

$$C_{kaolín} = 1,1526 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$$

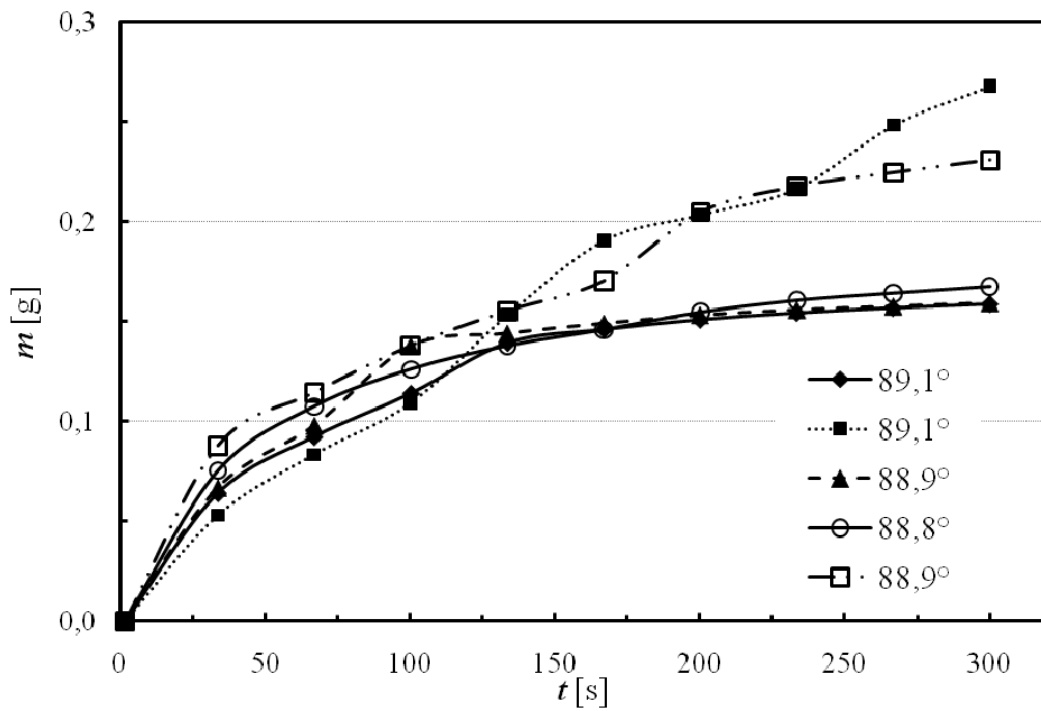
$$C_{zafír} = 1,4945 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$$

Kontaktné uhly zmáčania boli experimentálne získané zmáčaním povrchu piatimi kvapalinami: dijódmetánom, dimetylsulfoxidom, etanolom, etylénglykolom a destilovanou vodou.

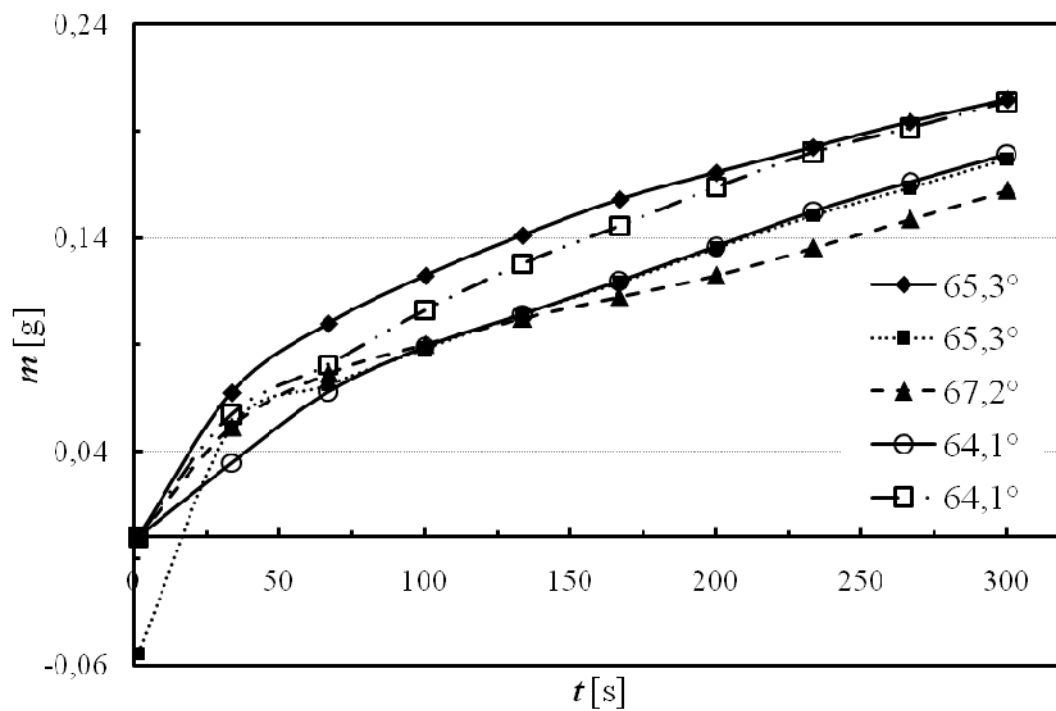
9.2.1 Kaolín



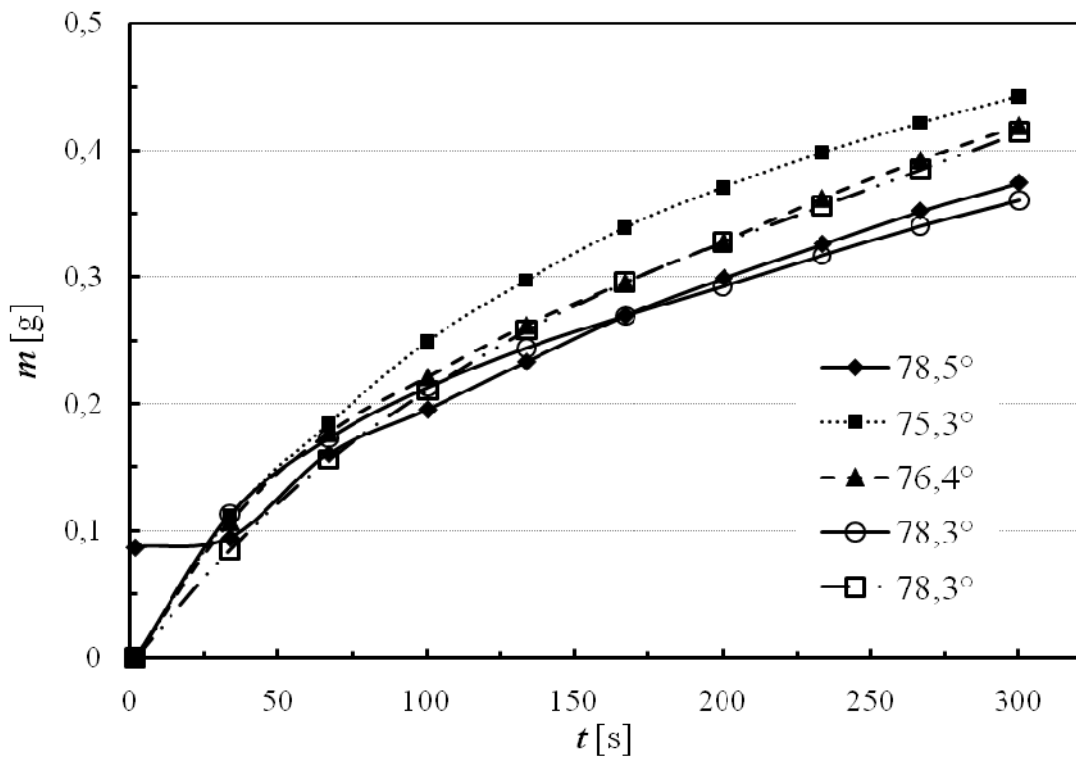
Obr. 19. Grafické znázornenie kalibračnej závislosti hmotnosti na čase pre určenie materiállovej konštanty kaolínu s n-hexánom.



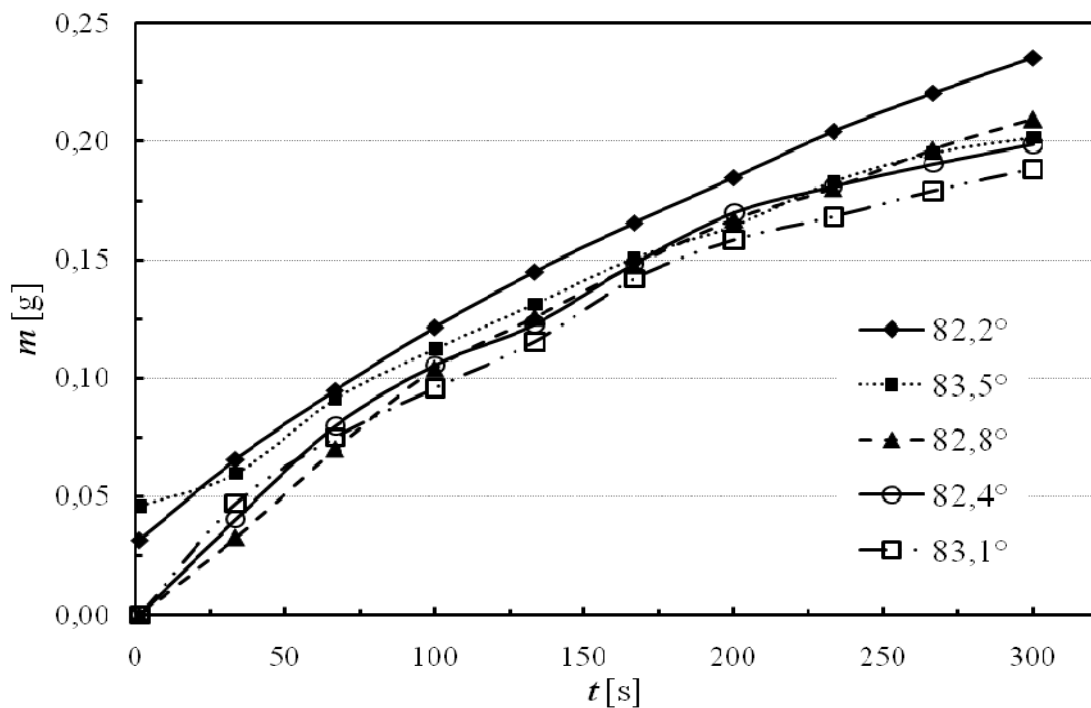
Obr. 20. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém kaolín- voda s uvedenými kontaktními uhlami.



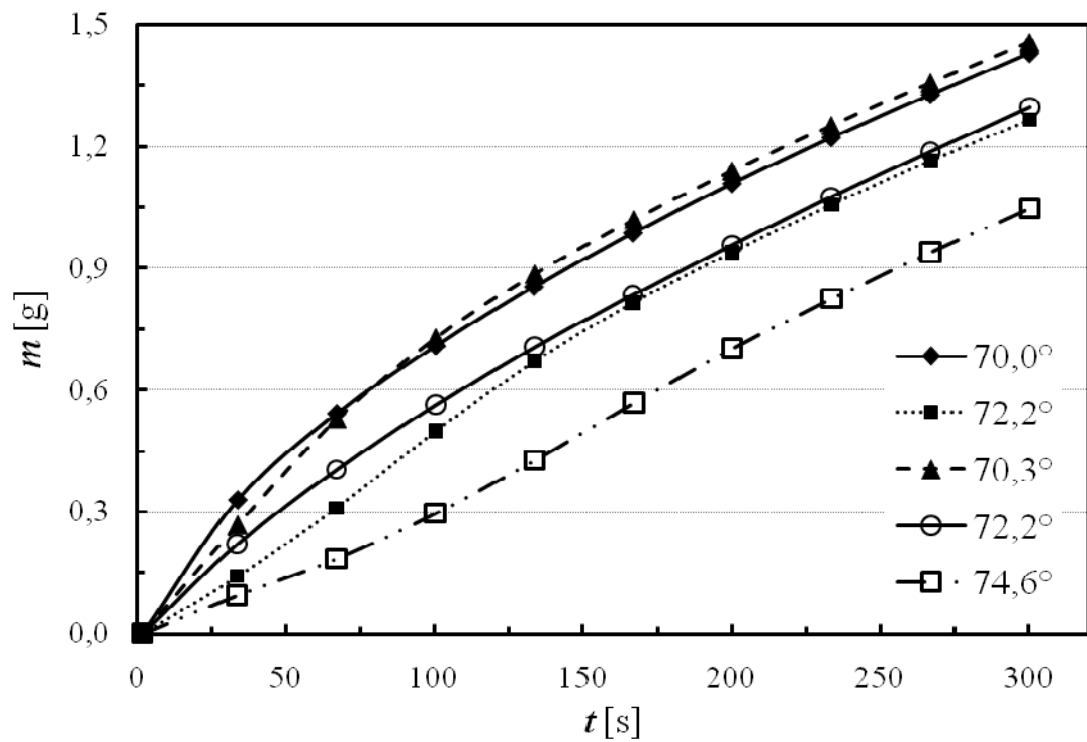
Obr. 21. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém kaolín- etylénglykol s uvedenými kontaktními uhlami.



Obr. 22. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém kaolín- dimetylsulfoxid s uvedenými kontaktnými uhlami.

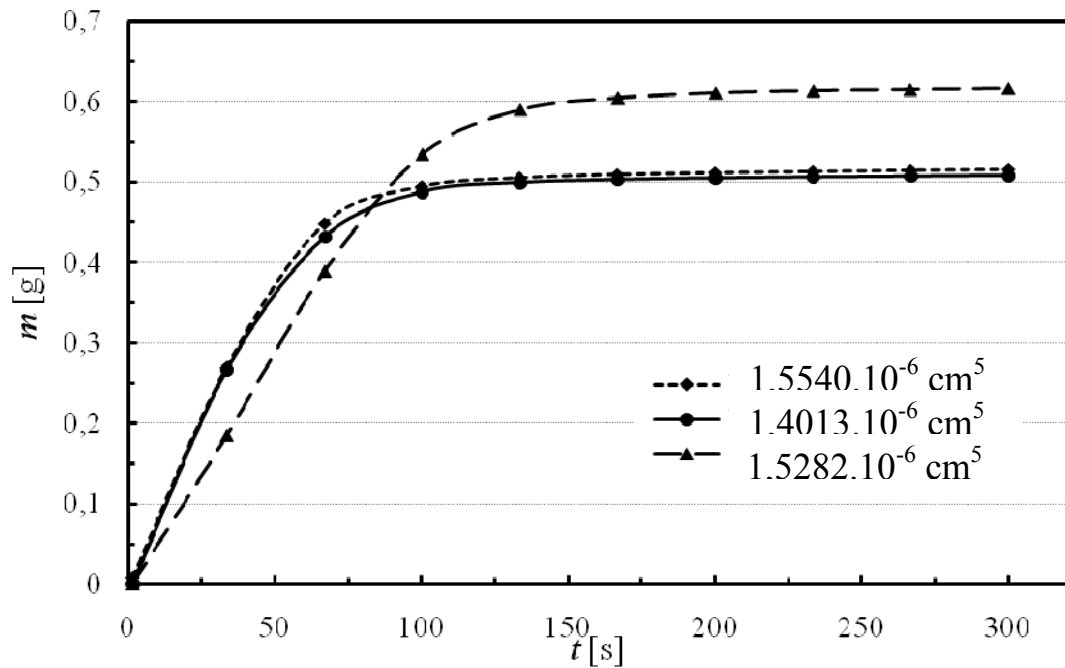


Obr. 23. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém kaolín- etanol s uvedenými kontaktnými uhlami.

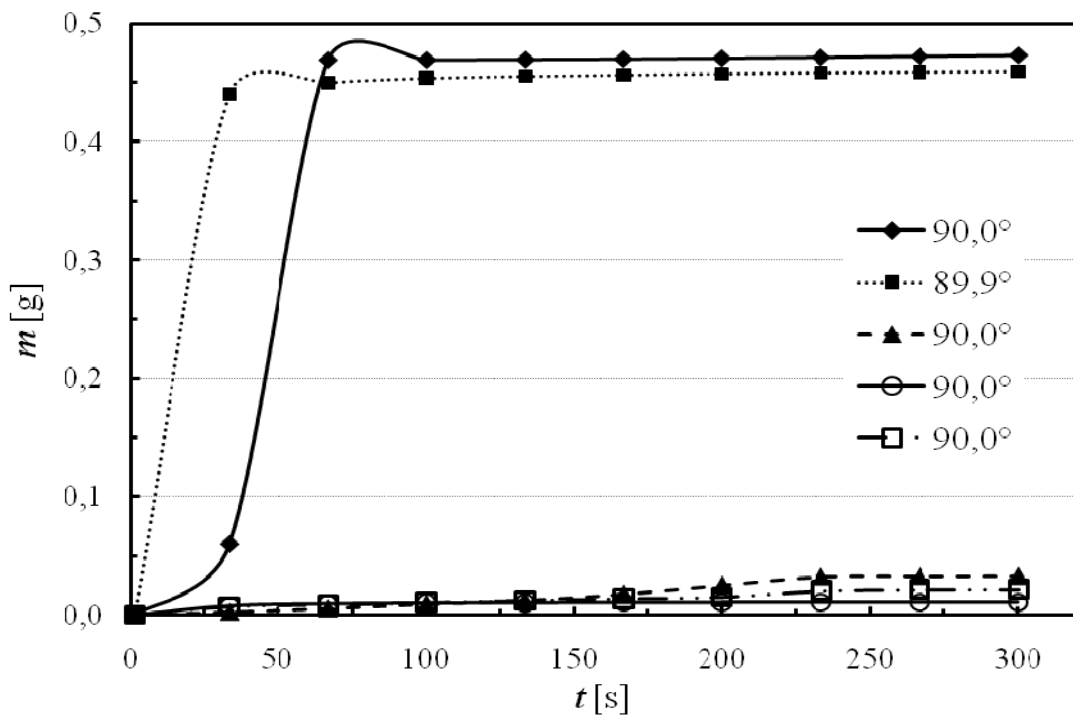


Obr. 24. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém kaolín- dijódmétán s uvedenými kontaktnými uhlami.

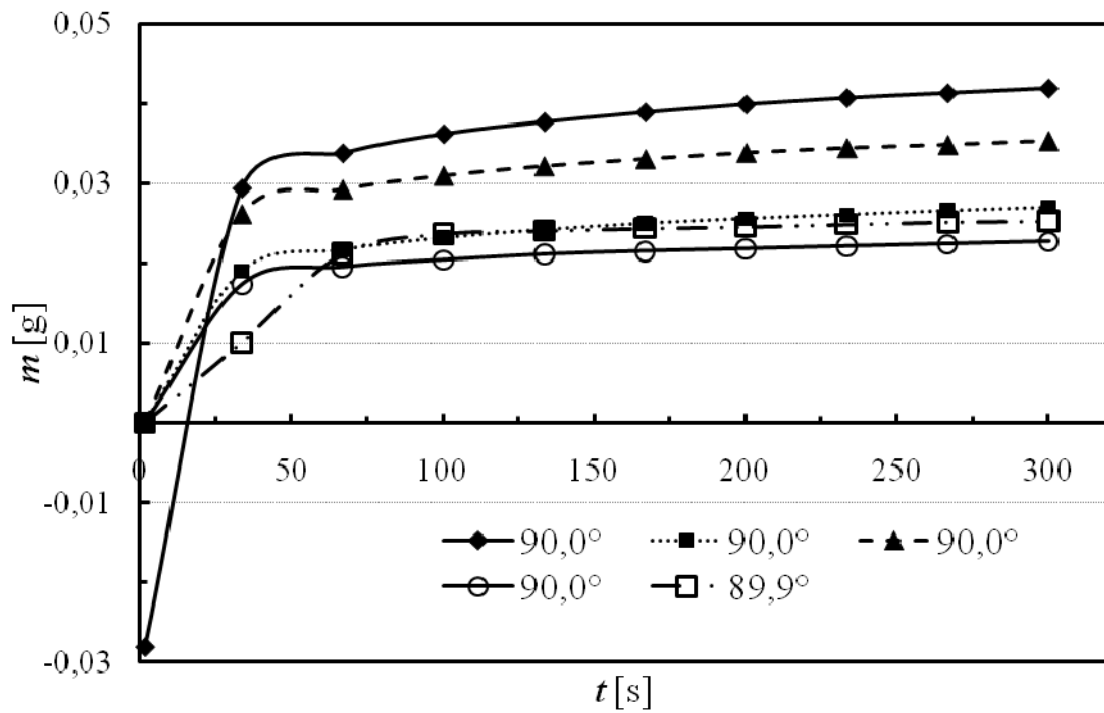
9.2.2 α - Al_2O_3



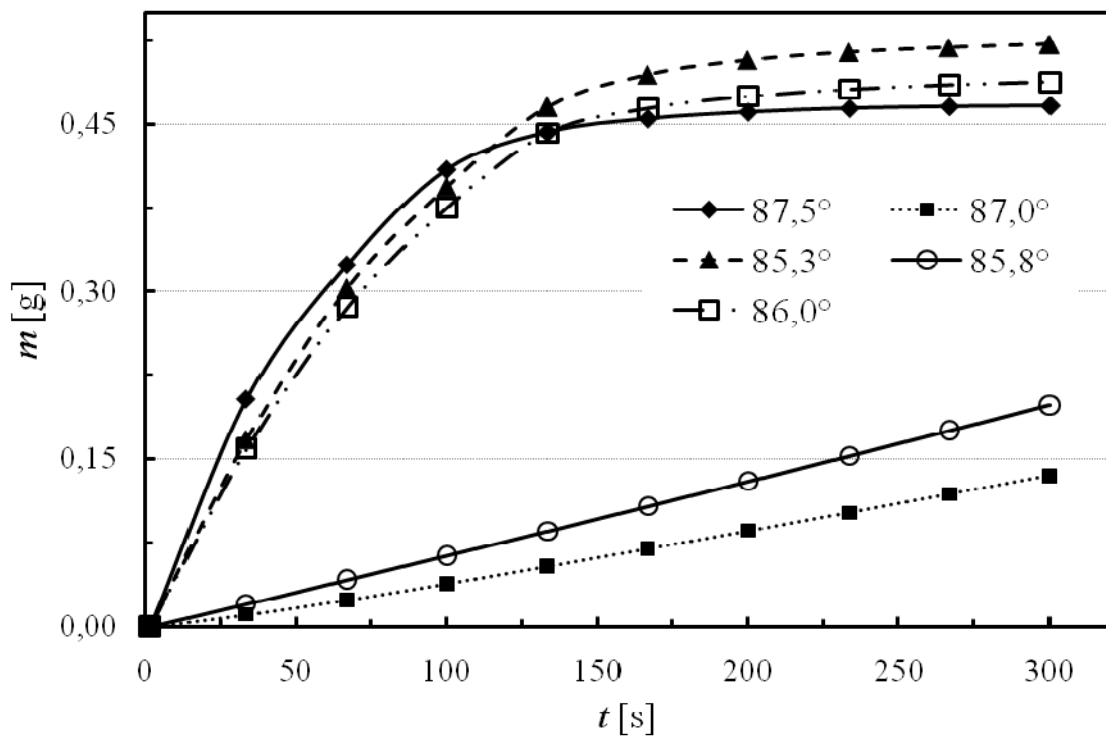
Obr. 25. Grafické znázornenie kalibračnej závislosti hmotnosti na čase pre určenie materiálovej konštanty zafírového prášku s *n*-hexánom.



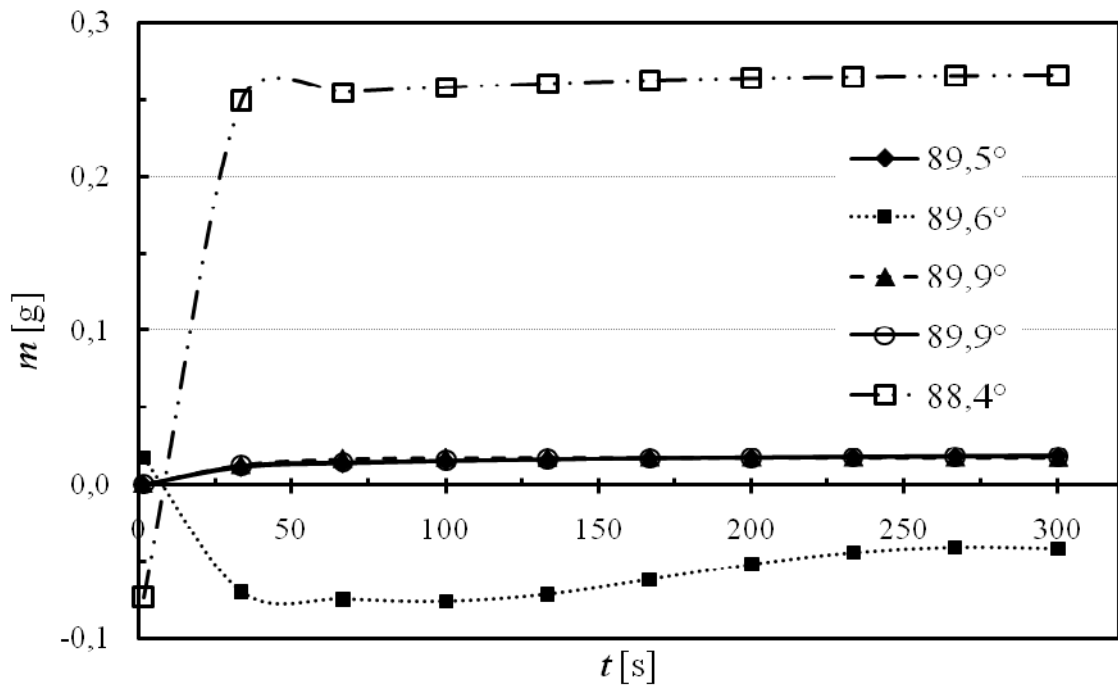
Obr. 26. Grafická závislosť hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- di-jódmetán s uvedenými kontaktnými uhlami.



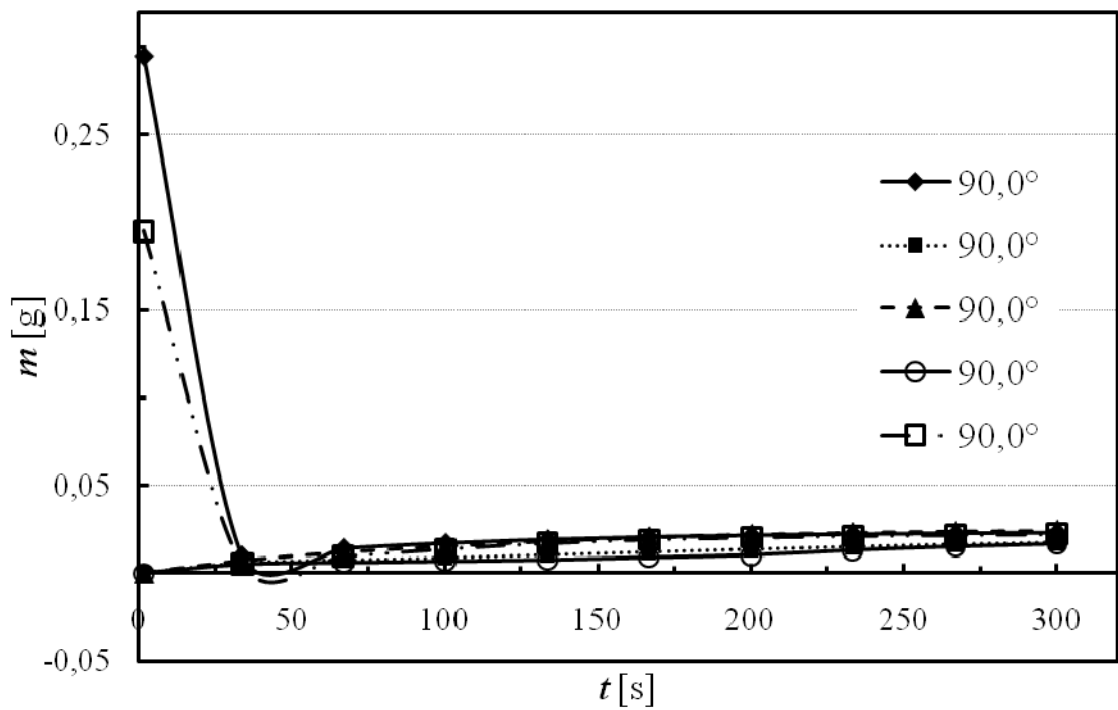
Obr. 27. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém zafírový prášek- voda s uvedenými kontaktnými uhlami.



Obr. 28. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém zafírový prášek- etanol s uvedenými kontaktnými uhlami.



Obr. 29. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém zafírový prášek- etylén-glykol s uvedenými kontaktními uhlami.



Obr. 30. Grafická závislost hmotnosti na čase pro systém zafírový prášek- dime-tylsulfoxid s uvedenými kontaktními uhlami.

9.2.3 Zhrnutie uhlov zmáčania práškových materiálov

Washburnovou metódou boli namerané kontaktné uhly zmáčania práškových vzoriek. Výsledné, priemerné hodnoty so smerodajnými odchýlkami sú zaznamenané v *Tab. 11*. Opakujúci sa kontaktný uhol s veľkosťou $90,0^\circ$ v prípade α - Al_2O_3 znamenal len toľko, že daná substancia nebola zmáčaná použitými médiami, a poukazuje na nedostatok metódy určiť uhly presahujúce hranicu zmáčania/ nezmáčania. Meraním bolo zistené, že kaolín je lyofilnejší ako α - Al_2O_3 .

Tab. 11. Kontaktné uhly so smerodajnými odchýlkami pre študované práškové materiály a použité zmáčacie kvapaliny.

	θ [°]	
	Kaolín	α- Al_2O_3
Dijódmetán	$71,9 \pm 1,7$	$90,0 \pm 0,0$
Dimetylsulfoxid	$77,4 \pm 1,3$	$90,0 \pm 0,0$
Etanol	$82,8 \pm 0,5$	$86,3 \pm 0,8$
Etylénglykol	$65,2 \pm 1,1$	$89,5 \pm 0,6$
Voda	$89,0 \pm 0,1$	$90,0 \pm 0,0$

10 VÝPOČET POVRCHOVÝCH ENERGIÍ

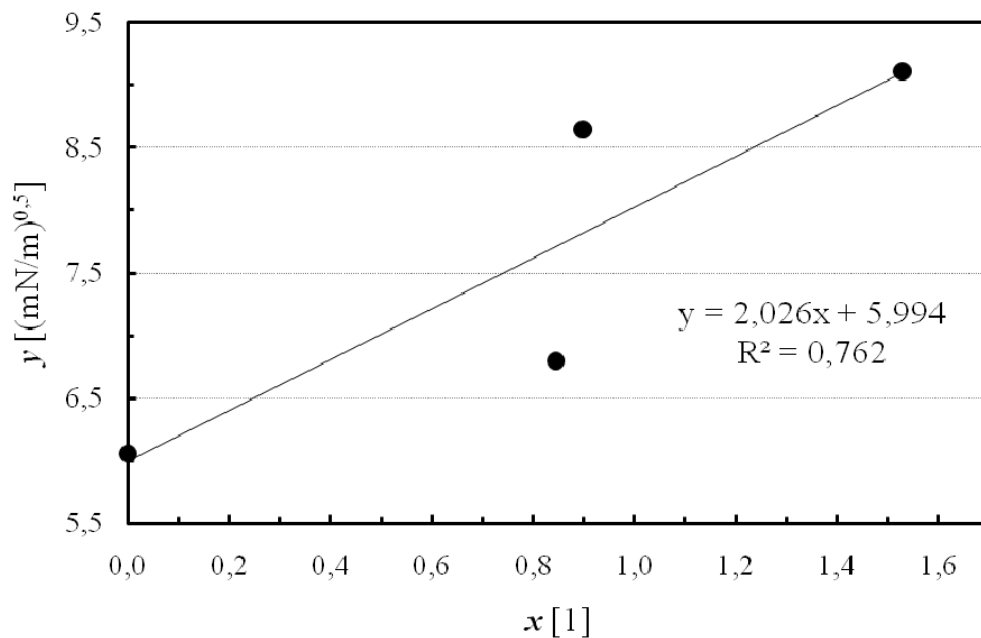
10.1 Kremíkové doštičky

10.1.1 OWRK spôsob

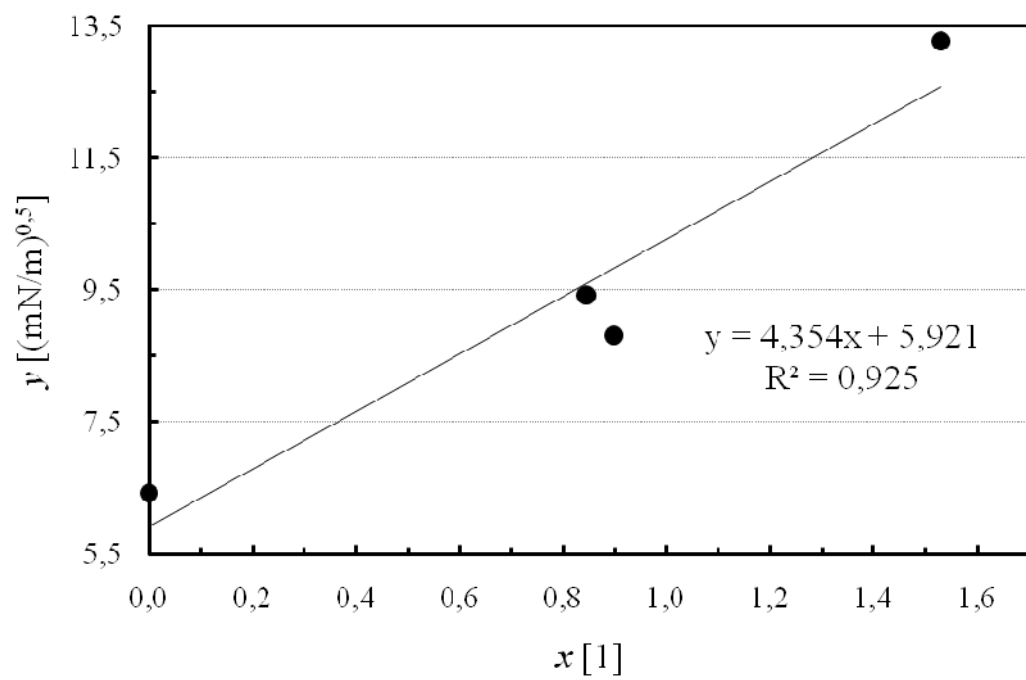
Tab. 12. Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre kremíkové povrchy a použité kvapaliny.

Kvapalina	x [1]	y [mN/m] ^{0,5}		
		Neleštený	Zrkadlo	Matný
V	1,53	9,11	13,28	12,42
EG	0,90	8,65	8,81	8,71
GL	0,84	6,80	9,42	8,60
DJM	0,00	6,06	6,42	6,27

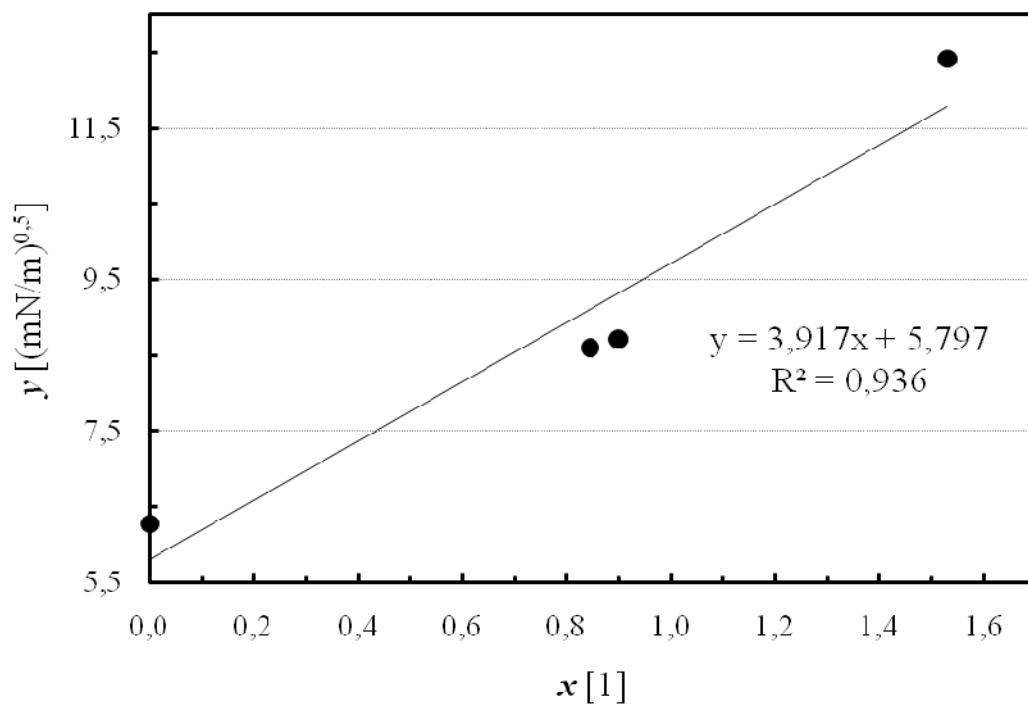
Kde V \equiv voda, EG \equiv etylénglykol, GL \equiv glycerol, DJM \equiv dijódmetán.



Obr. 31. Graf závislosti y na x pre neleštený kremíkový povrch.



Obr. 32. Graf závislosti y na x pre leštený „zrkadlo“ povrch kremíka.



Obr. 33. Graf závislosti y na x pre matný kremíkový povrch.

Tab. 13. Povrchové energie kremikových substrátov vypočítané OWRK spôsobom.

	γ [mJ/m ²]	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]
Neleštený	40,03	35,93	4,11
Zrkadlo	54,02	35,06	18,96
Matný	48,95	33,61	15,34

10.1.2 Fowkesova metóda

Tab. 14. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na neleštenom kremiku.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/ GL	17,38	9,67	27,05	37 ± 7
V/ EG	-	-	-	
V/ DJM	36,69	2,90	39,59	
GL/ EG	-	-	-	
GL/ DJM	36,69	0,76	37,45	
EG/ DJM	36,69	8,30	44,99	

$\Phi\gamma \equiv$ aritmetický priemer vypočítaných povrchových energií.

Tab. 15. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na leštenom „zrkadlo“ povrchu kremika.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/GL	22,74	30,35	53,09	55 ± 5
V/EG	4,14	56,95	61,09	
V/DJM	41,23	18,30	59,53	
GL/EG	-	-	-	
GL/DJM	41,23	12,62	53,85	
EG/DJM	41,23	7,10	48,33	

Tab. 16. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na matnom kremíkovom povrchu.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/GL	15,14	31,11	46,25	49 ± 3
V/EG	11,03	36,03	47,06	
V/DJM	39,31	14,48	53,79	
GL/EG	47,07	4,25	51,32	
GL/DJM	39,31	7,63	46,94	
EG/DJM	39,31	7,40	46,71	

10.1.3 Wu prístup

Tab. 17. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín a neleštený kremík.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/GL	15,69	15,22	30,91	41 ± 6
V/EG	-	-	-	
V/DJM	37,53	6,67	44,20	
GL/EG	-	-	-	
GL/DJM	37,53	2,21	39,74	
EG/DJM	37,53	9,80	47,33	

Tab. 18. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín a leštený "zrkadlo" kremíkový povrch.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/GL	23,60	30,35	53,95	63 ± 16
V/EG	11,99	44,45	56,44	
V/DJM	41,64	22,07	63,71	
GL/EG	95,25	2,17	97,42	
GL/DJM	41,64	13,81	55,45	
EG/DJM	41,64	9,33	50,97	

Tab. 19. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín na matnom povrchu kremíka.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/GL	17,86	30,36	48,22	51 ± 4
V/EG	14,21	34,36	48,57	
V/DJM	39,88	18,50	58,38	
GL/EG	41,10	8,97	50,07	
GL/DJM	39,88	9,47	49,35	
EG/DJM	39,88	9,35	49,23	

10.1.4 Zhrnutie výsledkov pre kremíkové doštičky

Tab. 20. Povrchové energie skúmaných kremíkových doštičiek so smerodajnými odchýlkami podľa aplikovaných metód.

	γ [mJ/m ²]		
	OWRK	Fowkes	Wu
Neleštený	40 ± 10	37 ± 7	41 ± 6
Zrkadlo	54 ± 4	55 ± 5	63 ± 16
Matný	49 ± 3	49 ± 3	51 ± 4

OWRK, Fowkesovou metódou a Wu prístupom boli určené voľné povrchové energie kremíkových dosiek. Ich priemerné hodnoty aj so smerodajnými odchýlkami sú v Tab. 20. Najvyššie povrchové energie boli dosiahnuté na leštenom „zrkadlo“ povrchu, aj keď výsledok Wu prístupu je zaťažený výraznou chybou, ktorá by mohla byť eliminovaná výberom len niektorých kombinácií zmáčacích kvapalín. Najlepšia zhoda výsledkov je zreteľná v prípade matného kremíkového povrchu. Vyššia chyba povrchovej energie na neleštenom povrchu bola opäť dôsledkom voľby zmáčacích médií.

10.2 Práškové materiály

10.2.1 OWRK způsob

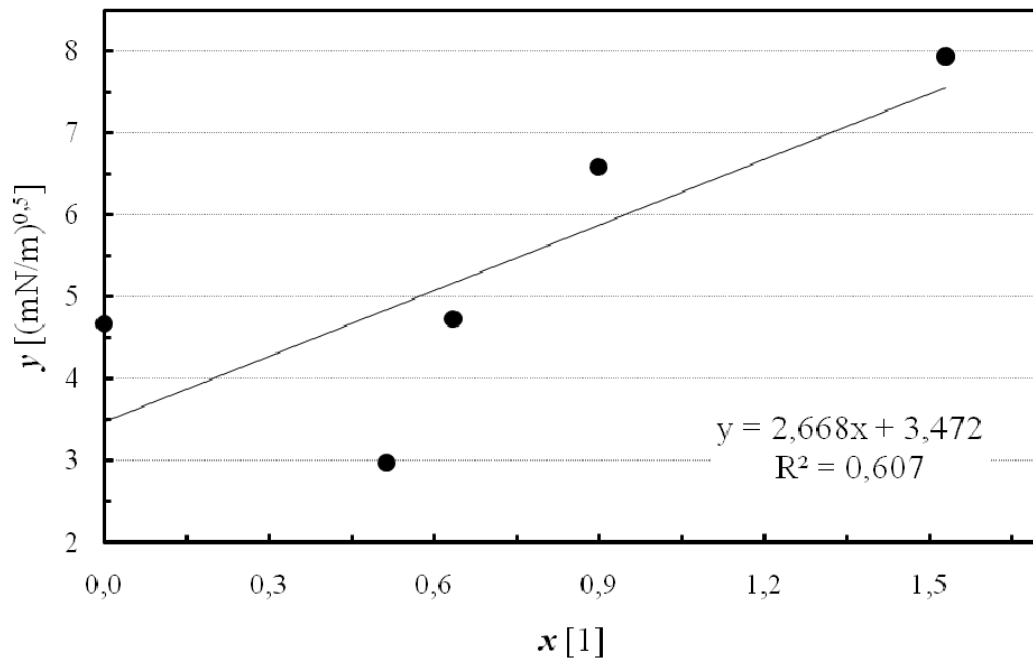
Tab. 21 . Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre kaolín.

	V	EG	DMSO	E	DJM
x [1]	1,53	0,90	0,63	0,51	0,00
y [mN/m] ^{0,5}	7,94	6,59	4,73	2,97	4,67

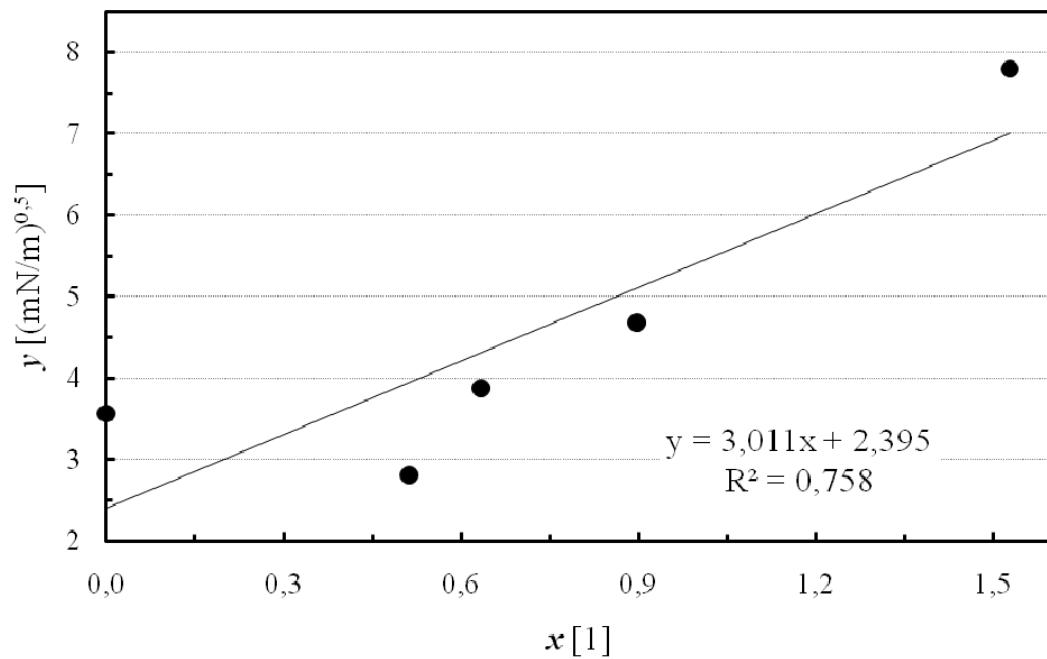
Tab. 22. Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre zafírový prášok.

	V	EG	DMSO	E	DJM
x [1]	1,53	0,90	0,63	0,51	0,00
y [mN/m] ^{0,5}	7,80	4,69	3,88	2,81	3,56

Kde DMSO \equiv dimetylsulfoxid, E \equiv etanol.



Obr. 34. Graf závislosti y na x pre kaolín.



Obr. 35. Graf závislosti y na x pre zafírový prášok.

Tab. 23. OWRK metódou vypočítané povrchové energie kaolínu a α - Al_2O_3 .

	γ [mJ/m ²]	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]
Kaolín	19,17	12,06	7,12
α - Al_2O_3	14,80	5,74	9,07

10.2.2 Fowkesova metoda

Tab. 24. Fowkesovou metodou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín s kaolínom.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/EG	27,28	2,31	29,59	26 ± 3
V/DMSO	8,71	10,33	19,04	
V/E	0,10	26,79	26,89	
V/DJM	21,82	3,73	25,55	
EG/DMSO	4,51	24,72	29,23	
EG/E	-	-	-	
EG/DJM	21,82	4,56	26,38	
DMSO/E	-	-	-	
DMSO/DJM	-	-	-	
E/DJM	-	-	-	

Tab. 25. Fowkesovou metodou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín s α -Al₂O₃.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/EG	-	-	-	18 ± 5
V/DMSO	3,19	15,92	19,11	
V/E	0,02	27,24	27,26	
V/DJM	12,70	7,10	19,80	
EG/DMSO	6,48	5,66	12,14	
EG/E	0,11	23,54	23,65	
EG/DJM	12,70	1,55	14,25	
DMSO/E	-	-	-	
DMSO/DJM	12,70	0,05	12,75	
E/DJM	-	-	-	

10.2.3 Wu přístup

Tab. 26. Wu přístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín s kaolínom.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/EG	15,30	10,97	26,27	31 ± 8
V/DMSO	10,75	14,23	24,98	
V/E	2,71	24,46	27,17	
V/DJM	24,76	6,67	31,43	
EG/DMSO	10,14	17,48	27,62	
EG/E	2,28	48,85	51,13	
EG/DJM	24,76	5,16	29,92	
DMSO/E	-	-	-	
DMSO/DJM	-	-	-	
E/DJM	-	-	-	

Tab. 27. Wu přístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín s α -Al₂O₃.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ [mJ/m ²]	$\Phi\gamma$ [mJ/m ²]
V/EG	-	-	-	22 ± 4
V/DMSO	6,43	18,09	24,52	
V/E	2,27	24,58	26,85	
V/DJM	16,93	9,57	26,50	
EG/DMSO	9,12	6,97	16,09	
EG/E	2,55	17,83	20,38	
EG/DJM	16,93	1,86	18,79	
DMSO/E	-	-	-	
DMSO/DJM	-	-	-	
E/DJM	-	-	-	

10.2.4 Zhrnutie výsledkov pre práškové materiály

Tab. 28. Povrchové energie práškových materiálů so smerodajnými odchýlkami podľa aplikovaných metod.

	γ [mJ/m ²]		
	OWRK	Fowkes	Wu
Kaolín	19 ± 8	26 ± 3	31 ± 8
α - Al ₂ O ₃	15 ± 4	18 ± 5	22 ± 4

OWRK, Fowkesovou metódou a Wu prístupom boli určené voľné povrchové energie kaolínu a α - Al₂O₃. Výsledky z použitých metod sú uvedené v Tab. 28. Voľné povrchové energie kaolínu sa pohybujú v širokom rozmedzí a sú zaťažené výraznými odchýlkami. Za najspoľahlivejšiu hodnotu možno považovať výsledok Fowkesovej metódy. Rozptyl hodnôt v prípade α - Al₂O₃ je nižší, avšak treba pripomenúť nepresnosť určenia kontaktných uhlov zmáčania Washburnovou metódou.

ZÁVER

Výsledky uvedené v jednotlivých častiach tejto diplomovej práce potvrdili vplyv chemickej štruktúry a povrchovej drsnosti na charakter zmáčania skúmaných povrchov. Bolo dokázané, že na kremíkovom povrchu s najvyšším stupňom drsnosti boli namerané najvyššie kontaktné uhly zmáčania pre všetky použité zmáčacie kvapaliny, čo sa odzrkadlilo i na hodnotách vypočítaných voľných povrchových energií. V prípade práškových materiálov bola zmena kontaktného uhla zmáčania spôsobená rozdielnym chemickým zložením. Prítomnosť vyššieho obsahu hydroxylových skupín v práškovom kaolíne sa prejavila nižšími uhlami zmáčania v porovnaní s α - Al_2O_3 . Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať, že hodnoty povrchových energií boli výrazne ovplyvnené kombináciami zmáčacích kvapalín s ohľadom na ich povrchové napätia.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko- technologická v Praze, 2005. 244 s. ISBN 80-7080-579-X.
- [2] QUÉRÉ, David. Wetting and Roughness. *The Annual Review of Materials Research*. 2008, 38, s. 71-99.
- [3] FENG, Xinjian; JIANG, Lei. Design and Creation of Superwetting/ Antiwetting Surfaces. *Advanced Materials*. 2006, 18, s. 3063-3078.
- [4] MARMUR, Abraham. The Lotus Effect : Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir*. 2004, 20 (9), s. 3517-3519.
- [5] ROACH, Paul; SHIRTCLIFFE, Neil J.; NEWTON, Michael I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*. 2008, 4, s. 224-240.
- [6] WRIGHT, J. D. ; SOMMERDIJK, N. A. J. M. *Sol- Gel Materials Chemistry and Applications*. Vol. 4. Boca Raton, London, New York, Washington, D. C. : CRC Press, 2001. 125 s. ISBN 90-5699-326-7.
- [7] ABREU, Vera Lúcia R. G. ; LAPČÍK, Ľubomír. Sol- Gel Process for Thin Film Preparation. *Materials Engineering*. 2008, Vol. 15, 2, s. 7.
- [8] 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.
- [9] GAJDOŠÍKOVÁ, Radka; LAPČÍKOVÁ, Barbora; LAPČÍK, Ľubomír. *Surface Phenomena and Wetting of Porous Solids*. Osobná komunikácia. UTB Zlín.
- [10] Technical Note #306. *So You Want to Measure Surface Energy?*. KRÜSS GmbH, Borsteler Chaussee 85-99a, 22453 Hamburg : Christopher Rulison. 16 s.
- [11] VAN OSS, Carel J. ; CHAUDHURY, Manoj K.; GOOD, Robert J. . Interfacial Lifshitz- van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*. 1988, 88, s. 927-941.

- [12] Technical Note #303. *A Practical Comparison of the Techniques Used to Measure Contact Angles for Liquids on Non- Porous Solids*. KRÜSS USA, 9305 Monroe Road, Suite B, Charlotte, NC 28270-1488 : Christopher Rulison. 8 s.
- [13] DRELICH, J. ; LASKOWSKI, J. S. ; MITTAL, K. L. . *Apparent and Microscopic Contact Angles*. Utrecht, Boston, Köln, Tokyo : VSP BV, 2000. 527 s. ISBN 90-6764-321-1.
- [14] EXTRAND, C. W. , et al. Superwetting of Structured Surfaces. *Langmuir*. 2007, 23 (17), s. 8882-8890.
- [15] ZIMMERMANN, Jan, et al. Patterned superfunctional surfaces based on a silicone nanofilament coating. *Soft Matter*. 2008, 4, s. 450-452.
- [16] RUIZ, A. , et al. Fabrication and Characterization of Plasma Processed Surfaces with Tuned Wettability. *Langmuir*. 2007, 23 (26), s. 12984-12989.
- [17] DORRER, Christian ; RÜHE, Jürgen. Wetting of Silicon Nanograss : From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials*. 2008, 20, s. 159-163.
- [18] WANG, Nü, et al. Long- term and thermally stable superhydrophobic surfaces of carbon nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 320, s. 365-368.
- [19] SU, Bin, et al. From Superhydrophilic to Superhydrophobic : Controlling Wettability of Hydroxide Zinc Carbonate Film on Zinc Plates. *Langmuir*. 2009, 25 (6), s. 3640-3645.
- [20] LIAO, Chun- Syong, et al. Fabrication of Patterned Superhydrophobic Polybenzoxazine Hybrid Surfaces. *Langmuir*. 2009, 25 (6), s. 3359-3362.
- [21] Application Note #213. *Two- Component Surface Energy Characterization As a Predictor of Wettability and Dispersability*. KRÜSS GmbH, Borsteler Chaussee 85-99a, 22453 Hamburg : Christopher Rulison. 22 s.
- [22] ŠPANHEL, Lubomír. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings : A survey. *Journal of Sol- Gel Science and Technology*. 2006, 39, s. 7-24.

- [23] HIEMENZ, Paul C.; RAJAGOPALAN, Raj. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd ed., rev. and expanded. New York, Basel : Marcel Dekker, Inc., 1997. 650 s. ISBN 0-8247-9397-8.
- [24] IP, S. W.; TOGURI, J. M. The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy. *Journal of materials science*. 1994, 29, s. 688-692.
- [25] BORRAS, Ana; GONZÁLEZ- ELIPE, Augustín R. Wetting Properties of Polycrystalline TiO₂ Surfaces: A Scaling Approach to the Roughness Factors. *Langmuir*. 2010, 26 (20), s. 15875–15882.
- [26] ROTREKL, B., et al. *Povrchové úpravy*. Praha: SNTL , 1971. 252 s.
- [27] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 1996. 265 s. ISBN- 10: 1- 56676- 337- 1, ISBN- 13: 978- 1- 56676- 337- 0.
- [28] ROSEN, Milton J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1978. 304 s. ISBN 0-471-73600-7.
- [29] JAYCOCK, M. J.; PARFITT, G. D. . *Chemistry of Interfaces*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1981. 279 s. ISBN 0-85312- 028- 5, ISBN 0- 85312- 298- 9, ISBN 0- 470- 27013- 6.
- [30] KOLASINSKA, Marta, et al. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes. Dipping versus Spraying. *Langmuir*. 2009, 25, s. 1224-1232.
- [31] GOLABEK (MIROSLAW), Monika; HOLYSZ, Lucyna. Changes in wetting and energetic properties of glass caused by deposition of different lipid layers. *Applied Surface Science*. 2010 , 256, s. 5463–5469.
- [32] BUTT, Hans- Jürgen; GRAF, Karlheinz; KAPPL, Michael. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Second, Revised and Enlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 386 s. ISBN 3-527-40629-8.
- [33] DILLINGER, Josef , et al. *Moderní strojírenství pro školu i praxi*. Praha : Europa-Sobotáles cz., 2007. 608 s. ISBN 978-80-86706-19-1.
- [34] KRÜSS *Advancing Surface Science* [online]. 2010 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.kruss.de/en/home.html>>.

- [35] *SPM- Scanning Probe Microscopy : NT- MDT* [online]. c1998- 2011 [cit. 2011-04-29]. Products. Dostupné z WWW: <<http://www.ntmdt.com/device/ntegra-prima>>.
- [36] AGUILAR- SANTILLAN, Joaquin. Wetting of Al/ Sapphire (0001) System : Measurement Effect and Affecting Factors. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009*. 2009, 40B, s. 376- 387.
- [37] FRANK, Luděk; KRÁL, Jaroslav. *Metody analýzy povrchů: Iontové, sondové a speciální metody*. Praha: Academia, 2002. 489 s. ISBN 80-200-0594-3.
- [38] KUBÍNEK, Roman; VŮJTEK, Milan; MAŠLÁŇ, Miroslav. *Mikroskopie skenující sondou*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2003. 145 s. ISBN 80-244-0602-0.
- [39] ČŮTA, František, et al. *Instrumentální analýza*. Praha : SNTL, Alfa, 1986. 295 s.
- [40] KAKALI, G., et al. Thermal treatment of kaolin : The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*. 2001, 20, s. 73-80.
- [41] BELL, Valerie A.; CITRO, Vincent R. ; HODGE, Gail D. . Effect of pellet pressing on the infrared spectrum of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1991, 39, 3, s. 290-292.
- [42] QTAITAT, Mohammad A.; AL-TRAWNEH, Ibrahim Naji. Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*. 2005, 61, s. 1519-1523.
- [43] GÜNZLER, Helmut; BÖCK, Harald. *IR- Spektroskopie : Eine Einführung*. Weinheim : Verlag Chemie, GmbH, 1975. 363 s. ISBN 3-527-21043-1.
- [44] HE, Qiu-xiang; HUANG, Xiao-chen; CHEN, Zu-Liang. Influence of organic acids, complexing agents and heavy metals on the bioleaching of iron from kaolin using Fe(III)-reducing bacteria. *Applied Clay Science*. 2011, 51, s. 478-483.
- [45] PRUD'HOMME, E., et al. In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Applied Clay Science*. 2011, 51, s. 15-22.
- [46] *ALS Synchrotron Infrared Beamlines* [online]. c2011 [cit. 2011-05-14]. Useful FTIR Info & Links. Dostupné z WWW: <<http://infrared.als.lbl.gov/content/web-links/58-irwindows>>.

-
- [47] SYGNATOWICZ, Michael; TIWARI, Ashutosh. Controlled synthesis of hydroxyapatite-based coatings for biomedical application. *Materials Science and Engineering C*. 2009, 29, s. 1071-1076.
- [48] TAYLOR, Chad E.; SCHWARTZ, Daniel K. Octadecanoic Acid Self-Assembled Monolayer Growth at Sapphire Surfaces. *Langmuir*. 2003, 19, s. 2665-2672.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

A	Plocha.
a_F	Polomer vlákna.
a_{WL}	Polomer línie zmáčania.
B	Druhý viriálny koeficient.
C	Materiálová konštanta.
c	Koncentrácia.
$C_{kaolín}$	Materiálová konštanta kaolínu.
$C_{zafír}$	Materiálová konštanta α - Al_2O_3 .
D	Parameter.
d	Priemer častice.
DJM	Dijódmetán.
DMSO	Dimetylsulfoxid.
E	Etanol.
EG	Etylénglykol.
F	Celková pôsobiaca sila.
F_{VZ}	Vztlaková sila.
G	Gibbsova energia.
g	Gravitačné zrýchlenie.
GL	Glycerol.
G^S	Gibbsova energia povrchu.
h	Výška.
h_0	Výška kvapky.
h_{inf}	Výška kvapky v inflexnom bode.
H^S	Entalpia povrchu.

H_λ	Rozptylová konštanta pre turbiditu.
i	Zložka.
I	Kapilárna konštanta.
j	Zložka.
k	Smernica.
K	Rozptylová konštanta.
L	Dĺžka zmáčaného obvodu.
LG	Kvapalná/ plynná fáza.
LW	Lifshitz- van der Waals.
M	Molekulová hmotnosť.
m	Hmotnosť.
n	Počet.
N_A	Avogadrova konštanta.
N_i	Počet molekúl zložky i .
OWRK	Owens, Wendt, Rabel, Kaelble.
p	Tlak.
p_0	Tlak pár na rovnom povrchu.
q	Úsek na osi y .
R	Plynová konštanta.
r	Koeficient drsnosti.
R_0	Polomer krivosti na povrchu kvapky.
R_1	Hlavný polomer krivosti.
R_2	Hlavný polomer krivosti.
R_a	Stredná hĺbka drsnosti.
r_e	Ekvivalentný polomer kapilár.

R_K	Polomer stĺpca kvapaliny.
R_{max}	Maximálna hĺbka drsnosti.
R_S	Polomer krivosti sférického povrchu.
R_Z	Aritmetická hĺbka drsnosti.
R_θ	Rayleigho pomer.
SG	Tuhá/ plynná fáza.
S_H	Harkinsov rozostierací koeficient.
SL	Tuhá/ kvapalná fáza.
S^S	Entropia povrchu.
T	Termodynamická teplota.
t	Čas.
t_f	Hrúbka filmu.
T_λ	Turbidita.
U	Napätie.
V	Voda.
V_M	Molový objem.
W	Práca.
w	Šírka kvapky.
W^*	Parameter vzlínania.
W_A	Adhézna práca.
W_{IW}	Práca pri zmáčaní ponorením.
W_K	Kohézna práca.
x	Nezávisle premenná.
y	Závisle premenná.
Z	Hodnota hĺbky.

α	Klzný uhol.
γ	Povrchová energia.
γ^-	Bázická zložka povrchovej energie.
γ^+	Acidická zložka povrchovej energie.
γ_1	Povrchová energia fázy 1.
γ_{12}	Medzifázová energia.
γ_2	Povrchová energia fázy 2.
γ^{AB}	Acidobázická časť povrchovej energie.
γ^D	Disperzná zložka povrchovej energie.
γ_{Hg}^D	Disperzná zložka povrchovej energie ortuti.
γ_L^D	Disperzná zložka povrchovej energie kvapaliny.
γ_S^D	Disperzná zložka povrchovej energie tuhej fázy.
γ_{Hg}	Povrchová energia ortuti.
γ_L	Povrchová energia kvapaliny.
γ_{LG}	Medzifázová energia kvapalina/ plyn.
γ^{LW}	Povrchová energia zahŕňajúca LW interakcie.
γ_{Hg}^M	Príspevok kovovej väzby k povrchovej energii ortuti.
γ^P	Polárna zložka povrchovej energie.
γ_L^P	Polárna zložka povrchovej energie kvapaliny.
γ_S^P	Polárna zložka povrchovej energie tuhej fázy.
γ_S	Povrchová energia tuhej fázy.
γ_{SG}	Medzifázová energia tuhá/ plynná fáza.
γ_{SL}	Medzifázová energia tuhá/ kvapalná fáza.
ε	Dielektrická permitivita polyméru.
ε_0	Permitivita vákua.

η	Dynamická viskozita.
θ	Kontaktný uhol.
θ_0	Kontaktný uhol pre aplikáciu elektrického napätia.
θ_A	Aktuálny kontaktný uhol.
θ_{inf}	Uhol zmáčania v inflexnom bode.
θ_P	Postupujúci kontaktný uhol.
θ_U	Ustupujúci kontaktný uhol.
θ_W	Uhol zmáčania na drsnom povrchu.
θ_Y	Youngov kontaktný uhol.
θ_Z	Zdanlivý uhol zmáčania.
κ	Líniové napätie.
π	Ludolfovo číslo.
ρ	Hustota.
σ	Povrchové napätie.
σ^D	Disperzná zložka povrchového napätia.
σ_L	Povrchové napätie kvapaliny.
σ^P	Polárna zložka povrchového napätia.
τ	Pórovitosť.

ZOZNAM OBRÁZKOV

<i>Obr. 1. Znárodnenie medzifázových energií na rovnom povrchu.</i>	16
<i>Obr. 2. Kvapka spájajúca dva valce.</i>	18
<i>Obr. 3. Stav s A) tupým B) ostrým uhlom zmáčania vlákien prenikajúcou kvapalinou.</i>	19
<i>Obr. 4. Znárodnenie rovnovážnej situácie kvapky na vlákne [13].</i>	20
<i>Obr. 5. Označenie zdanlivého θ_z a aktuálneho θ_A kontaktného uhla na drsnom povrchu tuhej látky.</i>	23
<i>Obr. 6. Znárodnenie ponárania a vynárania vzorky pri Wilhelmyho metóde [12].</i>	28
<i>Obr. 7. Graf závislosti kosínusu uhlu na povrchovom napätí podľa Zismana [10].</i>	30
<i>Obr. 8. Povrchové úpravy sprostredkované litografickou technikou. A) fotolitografické vežičky, B) zamýšľané stĺpy, C) kremíková doštička s kockami, D) fotolitografické vežičky, E) kremíkové nanoveže, F) laserom modifikovaný SU8 povrch, G) SU8 vežičky, H) kremíkové ostrovčeky, I) kremíkové nanovlákná na ostrovčekoch [5].</i>	39
<i>Obr. 9. Kvapka glycerolu sediaca na neleštenom povrchu kremíkovej doštičky a príklad vyhodnotenia pre kontaktný uhol $72,1^\circ$.</i>	46
<i>Obr. 10. Prístroj použitý pre SPM [35].</i>	48
<i>Obr. 11. Závislosť ζ-potenciálu kaolínu na čase v destilovanej vode a 0,1M- KCl.</i>	50
<i>Obr. 12. Zmena veľkosti efektívneho priemeru častíc kaolínu v závislosti na čase.</i>	51
<i>Obr. 13. Zobrazenie diferenciálnej a integrálnej rozdeľovacej funkcie veľkosti častíc kaolínu.</i>	52
<i>Obr. 14. Topografia lešteného „zrkadlo“ povrchu kremíku.</i>	54
<i>Obr. 15. Topografia matného povrchu kremíku.</i>	54
<i>Obr. 16. Topografia nelešteného povrchu kremíku.</i>	55
<i>Obr. 17. Infračervené spektrum kaolínu.</i>	56
<i>Obr. 18. Infračervené spektrum α- Al_2O_3.</i>	57
<i>Obr. 19. Grafické znázornenie kalibračnej závislosti hmotnosti na čase pre určenie materiálnej konštanty kaolínu s n- hexánom.</i>	61
<i>Obr. 20. Grafická závislosť hmotnosti na čase pre systém kaolín- voda s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	62
<i>Obr. 21. Grafická závislosť hmotnosti na čase pre systém kaolín- etylénglykol s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	62

<i>Obr. 22. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém kaolín- dimetylsulfoxid s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 23. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém kaolín- etanol s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 24. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém kaolín- dijódmétán s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 25. Grafické znázornenie kalibračnej závislosti hmotnosti na čase pre určenie materiálovej konštanty zafírového prášku s n- hexánom.</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 26. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- dijódmétán s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 27. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- voda s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 28. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- etanol s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 29. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- etylénglykol s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 30. Grafická závislost' hmotnosti na čase pre systém zafírový prášok- dimetylsulfoxid s uvedenými kontaktnými uhlami.</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 31. Graf závislosti y na x pre neleštený kremíkový povrch.</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 32. Graf závislosti y na x pre leštený „zrkadlo“ povrch kremíka.</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 33. Graf závislosti y na x pre matný kremíkový povrch.</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 34. Graf závislosti y na x pre kaolín.</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 35. Graf závislosti y na x pre zafírový prášok.</i>	<i>75</i>

ZOZNAM TABULIEK

<i>Tab. 1. Povrchové napätia použitých kvapalín s disperznými a polárnymi zložkami.</i>	49
<i>Tab. 2. Zmena veľkosti ζ- potenciálu v čase aj s priemernými hodnotami v destilovanej vode a 0,1M- KCl pre kaolín.</i>	50
<i>Tab. 3. Zmena efektívneho priemeru d_{eff} častíc kaolínu v čase.</i>	51
<i>Tab. 4. Konkrétne hodnoty parametrov sigmoid- funkcie.</i>	52
<i>Tab. 5. Vyhodnotenie infračerveného spektra kaolínu.</i>	56
<i>Tab. 6. Vyhodnotenie infračerveného spektra α- Al_2O_3.</i>	58
<i>Tab. 7. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov na neleštenom kremíkovom povrchu.</i>	59
<i>Tab. 8. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov pre leštený "zrkadlo" povrch kremíku.</i>	59
<i>Tab. 9. Konkrétne namerané hodnoty kontaktných uhlov na matnom kremíkovom povrchu.</i>	60
<i>Tab. 10. Priemerné uhly zmáčania so smerodajnými odchýlkami pre všetky kremíkové povrchy a použité kvapaliny.</i>	60
<i>Tab. 11. Kontaktné uhly so smerodajnými odchýlkami pre práškové materiály a použité kvapaliny.</i>	68
<i>Tab. 12. Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre kremíkové povrchy a použité kvapaliny.</i>	69
<i>Tab. 13. Povrchové energie kremíkových substrátov vypočítané OWRK spôsobom.</i>	71
<i>Tab. 14. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na neleštenom kremíku.</i>	71
<i>Tab. 15. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na leštenom „zrkadlo“ povrchu kremíka.</i>	71
<i>Tab. 16. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín na matnom kremíkovom povrchu.</i>	72
<i>Tab. 17. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín a neleštený kremík.</i>	72
<i>Tab. 18. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín a leštený "zrkadlo" kremíkový povrch.</i>	72
<i>Tab. 19. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín na matnom povrchu kremíka.</i>	73

<i>Tab. 20. Povrchové energie skúmaných kremíkových doštičiek so smerodajnými odchýlkami podľa aplikovaných metód.</i>	<i>73</i>
<i>Tab. 21. Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre kaolín.</i>	<i>74</i>
<i>Tab. 22. Hodnoty pre grafické znázornenie OWRK metódou pre zafirový prášok.</i>	<i>74</i>
<i>Tab. 23. OWRK metódou vypočítané povrchové energie kaolínu a α- Al_2O_3.</i>	<i>75</i>
<i>Tab. 24. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín s kaolínom.</i>	<i>76</i>
<i>Tab. 25. Fowkesovou metódou vypočítané hodnoty povrchových energií pre jednotlivé kombinácie kvapalín s α- Al_2O_3.</i>	<i>76</i>
<i>Tab. 26. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín s kaolínom.</i>	<i>77</i>
<i>Tab. 27. Wu prístupom vypočítané povrchové energie pre jednotlivé kombinácie kvapalín s α- Al_2O_3.</i>	<i>77</i>
<i>Tab. 28. Povrchové energie práškových materiálov so smerodajnými odchýlkami podľa aplikovaných metód.</i>	<i>78</i>

ZOZNAM PRÍLOH

- P I Konkrétne údaje pre Obr. 19, 25, 20.
- P II Konkrétne údaje pre Obr. 21, 24, 22.
- P III Konkrétne údaje pre Obr. 23, 26, 27.
- P IV Konkrétne údaje pre Obr. 28, 29, 30.

PRÍLOHA P I: KONKRÉTNE ÚDAJE PRE OBR. 19, 25, 20.

Kaolín/ n- hexán					
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,0228	1,532	-0,0144	1,532	0,0000
33,608	0,1711	33,648	0,2146	33,538	0,0936
66,896	0,2625	66,956	0,3973	66,816	0,1582
100,214	0,3331	100,234	0,5648	100,073	0,2452
133,472	0,4157	133,572	0,7215	133,542	0,3186
166,770	0,4905	166,900	0,8429	166,809	0,3838
200,088	0,5655	200,227	0,9143	200,067	0,4463
233,436	0,6428	233,595	0,9301	233,515	0,5086
266,703	0,7184	266,903	0,9363	266,833	0,5668
300,041	0,7948	300,111	0,9390	300,111	0,6249

Al₂O₃/ n- hexán					
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,533	0,008	1,513	0,0000	1,522	0,0000
33,559	0,270	33,689	0,2663	33,618	0,1845
66,927	0,448	67,097	0,4317	66,996	0,3888
100,114	0,494	100,134	0,4873	100,364	0,5344
133,442	0,505	133,522	0,4990	133,732	0,5898
166,750	0,509	166,760	0,5028	167,060	0,6042
200,068	0,511	200,138	0,5047	200,358	0,6105
233,416	0,513	233,496	0,5060	233,706	0,6134
266,764	0,514	266,784	0,5070	266,683	0,6149
300,102	0,515	300,062	0,5079	300,181	0,6162

Kaolín/ voda									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,533	0,0000	1,532	0,0000	1,532	0,0000	1,532	0,0000	1,532	0,0000
33,579	0,0642	33,599	0,0531	33,518	0,0669	33,668	0,0755	33,598	0,0878
66,766	0,0924	66,746	0,0834	66,836	0,0980	66,866	0,1076	66,856	0,1144
100,235	0,1142	100,144	0,1093	100,084	0,1379	100,194	0,1262	100,214	0,1379
133,593	0,1395	133,622	0,1534	133,442	0,1442	133,522	0,1379	133,562	0,1553
166,900	0,1462	166,990	0,1907	166,830	0,1492	166,810	0,1459	166,910	0,1704
200,118	0,1511	200,258	0,2036	200,058	0,1533	200,158	0,1547	200,248	0,2048
233,406	0,1545	233,536	0,2167	233,506	0,1560	233,455	0,1606	233,596	0,2176
266,704	0,1570	266,854	0,2484	266,834	0,1578	266,723	0,1642	266,864	0,2245
300,162	0,1590	300,122	0,2678	300,172	0,1595	300,001	0,1675	300,192	0,2308

PRÍLOHA P II: KONKRÉTNE ÚDAJE PRE OBR. 21, 24, 22.

Kaolín/ etylénglykol									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,0000	1,532	-0,0544	1,522	0,0000	1,532	0,0000	1,522	0,0000
33,578	0,0677	33,558	0,0515	33,518	0,0516	33,568	0,0346	33,538	0,0574
66,816	0,1000	66,746	0,0713	66,906	0,0766	66,776	0,0679	66,746	0,0806
100,234	0,1224	100,144	0,0883	100,114	0,0902	100,194	0,0890	100,194	0,1062
133,622	0,1413	133,542	0,1045	133,462	0,1024	133,472	0,1042	133,592	0,1278
167,020	0,1581	166,920	0,1192	166,850	0,1125	166,860	0,1198	166,960	0,1455
200,057	0,1706	200,288	0,1353	200,208	0,1225	200,228	0,1360	200,358	0,1637
233,445	0,1825	233,676	0,1507	233,556	0,1354	233,616	0,1525	233,396	0,1799
266,843	0,1944	266,703	0,1635	266,914	0,1488	267,004	0,1661	266,774	0,1914
300,161	0,2048	300,031	0,1770	300,332	0,1623	300,021	0,1791	300,112	0,2035

Kaolín/ dijódmétán									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,522	0,0000	1,522	0,0000	1,532	0,0000	1,522	0,0000	1,522	0,0000
33,648	0,3297	33,588	0,1412	33,628	0,2681	33,638	0,2213	33,548	0,0947
67,026	0,5430	66,946	0,3098	66,986	0,5277	66,986	0,4041	66,916	0,1846
100,364	0,7097	100,344	0,4989	100,344	0,7284	100,374	0,5635	100,294	0,2965
133,392	0,8555	133,722	0,6714	133,662	0,8856	133,732	0,7063	133,682	0,4272
166,749	0,9873	166,749	0,8147	167,020	1,0191	166,740	0,8345	167,070	0,5685
200,097	1,1096	200,137	0,9397	200,037	1,1395	200,068	0,9574	200,098	0,7026
233,495	1,2226	233,535	1,0562	233,425	1,2509	233,416	1,0760	233,486	0,8249
266,904	1,3286	266,944	1,1647	266,833	1,3559	266,824	1,1877	266,884	0,9398
300,312	1,4304	300,352	1,2652	300,231	1,4559	300,202	1,2957	300,282	1,0476

Kaolín/ dimetylsufoxid									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,0871	1,522	0,0000	1,532	0,0000	1,522	0,0000	1,522	0,0000
33,579	0,0946	33,548	0,1116	33,538	0,1073	33,568	0,1130	33,548	0,0852
66,896	0,1606	66,766	0,1841	66,796	0,1772	66,926	0,1730	66,886	0,1561
100,264	0,1956	100,214	0,2493	100,184	0,2212	100,284	0,2131	100,254	0,2107
133,582	0,2332	133,522	0,2973	133,471	0,2619	133,682	0,2442	133,622	0,2581
166,950	0,2695	166,800	0,3389	166,779	0,2957	167,080	0,2694	167,010	0,2959
200,328	0,2991	200,128	0,3706	200,047	0,3278	200,078	0,2926	200,037	0,3274
233,706	0,3259	233,446	0,3980	233,535	0,3620	233,426	0,3169	233,425	0,3560
266,734	0,3519	266,713	0,4213	266,813	0,3921	266,804	0,3401	266,813	0,3847
300,102	0,3741	300,021	0,4421	300,031	0,4192	300,192	0,3603	300,191	0,4141

PRÍLOHA P III: KONKRÉTNE ÚDAJE PRE OBR. 23, 26, 27.

Kaolín/ etanol									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,522	0,0317	1,532	0,0459	1,532	0,0000	1,523	0,0000	1,533	0,0000
33,528	0,0657	33,619	0,0597	33,528	0,0326	33,519	0,0404	33,539	0,0471
66,836	0,0949	66,947	0,0912	66,846	0,0700	66,816	0,0799	66,837	0,0749
100,214	0,1216	100,284	0,1123	100,174	0,1041	100,134	0,1056	100,175	0,0958
133,452	0,1450	133,682	0,1313	133,562	0,1257	133,462	0,1228	133,532	0,1154
166,880	0,1657	166,720	0,1506	166,800	0,1477	166,810	0,1485	166,900	0,1420
200,068	0,1848	200,108	0,1643	200,218	0,1671	200,198	0,1700	200,118	0,1583
233,486	0,2044	233,496	0,1830	233,476	0,1803	233,376	0,1811	233,496	0,1681
266,764	0,2206	266,894	0,1951	266,734	0,1967	266,724	0,1906	266,704	0,1790
300,012	0,2355	300,242	0,2017	300,102	0,2095	300,102	0,1989	300,082	0,1883

Al ₂ O ₃ / dijódmétán									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,0000	1,522	0,0000	1,523	0,0000	1,532	0,0000	1,522	0,0000
33,478	0,0599	33,498	0,4400	33,489	0,0023	33,568	0,0078	33,438	0,0072
66,846	0,4691	66,856	0,4497	66,796	0,0054	66,766	0,0095	66,906	0,0090
100,224	0,4691	100,194	0,4537	100,094	0,0092	100,094	0,0101	100,224	0,0107
133,662	0,4694	133,682	0,4554	133,392	0,0121	133,552	0,0104	133,462	0,0123
166,750	0,4699	166,880	0,4565	166,890	0,0175	166,880	0,0106	166,840	0,0139
200,058	0,4706	200,097	0,4575	200,188	0,0250	200,058	0,0107	200,088	0,0153
233,476	0,4714	233,415	0,4583	233,526	0,0322	233,416	0,0108	233,596	0,0206
266,854	0,4723	266,783	0,4589	266,824	0,0327	266,723	0,0109	266,834	0,0216
300,202	0,4732	300,101	0,4595	300,132	0,0328	300,011	0,0109	300,142	0,0218

Al ₂ O ₃ / voda									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	-0,0281	1,523	0,0000	1,532	0,0000	1,522	0,0000	1,533	0,0000
33,558	0,0294	33,519	0,0190	33,518	0,0262	33,738	0,0174	33,499	0,0101
66,886	0,0338	66,816	0,0217	66,816	0,0293	66,856	0,0195	66,796	0,0212
100,204	0,0362	100,114	0,0232	100,114	0,0310	100,194	0,0204	100,235	0,0237
133,502	0,0377	133,412	0,0242	133,412	0,0322	133,522	0,0211	133,572	0,0241
166,830	0,0389	166,900	0,0250	166,890	0,0331	166,800	0,0215	166,800	0,0244
200,138	0,0399	200,188	0,0256	200,178	0,0339	200,128	0,0218	200,128	0,0246
233,446	0,0407	233,476	0,0261	233,476	0,0345	233,556	0,0221	233,356	0,0249
266,744	0,0413	266,774	0,0266	266,783	0,0349	266,724	0,0224	266,854	0,0252
300,072	0,0419	300,062	0,0270	300,081	0,0354	300,162	0,0227	300,062	0,0253

PRÍLOHA P IV: KONKRÉTNE ÚDAJE PRE OBR. 28, 29, 30.

Al ₂ O ₃ / etanol									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,533	0,0000	1,522	0,0000	1,523	0,0000	1,522	0,0000	1,532	0,0000
33,599	0,2037	33,518	0,0106	33,569	0,1677	33,528	0,0203	33,669	0,1593
66,847	0,3239	66,826	0,0238	66,867	0,3035	66,886	0,0421	67,077	0,2865
100,084	0,4092	100,124	0,0385	100,164	0,3943	100,204	0,0638	100,104	0,3751
133,522	0,4427	133,432	0,0539	133,492	0,4657	133,542	0,0857	133,492	0,4421
166,770	0,4547	166,730	0,0697	166,770	0,4947	166,890	0,1079	166,890	0,4641
200,138	0,4606	200,218	0,0858	200,048	0,5077	200,197	0,1303	200,268	0,4749
233,536	0,4639	233,516	0,1020	233,476	0,5148	233,535	0,1529	233,646	0,4812
266,744	0,4655	266,864	0,1186	266,744	0,5190	266,833	0,1757	266,984	0,4851
300,152	0,4662	300,011	0,1351	300,132	0,5218	300,101	0,1986	300,352	0,4878

Al ₂ O ₃ / etylénglykol									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,0000	1,522	0,0172	1,532	0,0000	1,532	0,0000	1,522	-0,0730
33,528	0,0109	33,508	-0,0698	33,518	0,0127	33,518	0,0121	33,558	0,2495
66,856	0,0132	66,816	-0,0745	66,816	0,0165	66,816	0,0143	66,806	0,2548
100,154	0,0147	100,124	-0,0760	100,104	0,0173	100,103	0,0154	100,174	0,2580
133,472	0,0157	133,422	-0,0714	133,392	0,0174	133,401	0,0163	133,522	0,2605
166,760	0,0165	166,720	-0,0619	166,880	0,0175	166,879	0,0169	166,890	0,2626
200,068	0,0171	200,218	-0,0520	200,168	0,0175	200,167	0,0173	200,068	0,2639
233,356	0,0176	233,516	-0,0445	233,456	0,0175	233,455	0,0176	233,466	0,2648
266,844	0,0180	266,804	-0,0411	266,753	0,0175	266,753	0,0179	266,844	0,2655
300,132	0,0184	300,102	-0,0420	300,041	0,0174	300,061	0,0181	300,032	0,2660

Al ₂ O ₃ / dimetylsulfoxid									
<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]	<i>t</i> [s]	<i>m</i> [g]
1,532	0,2947	1,532	0,0000	1,532	0,0000	1,533	0,0000	1,532	0,1949
33,628	0,0098	33,468	0,0056	33,608	0,0070	33,519	0,0048	33,739	0,0049
66,846	0,0139	66,906	0,0071	66,996	0,0119	66,817	0,0057	66,786	0,0095
100,274	0,0168	100,134	0,0084	100,104	0,0153	100,114	0,0065	100,124	0,0137
133,451	0,0189	133,552	0,0101	133,442	0,0182	133,412	0,0073	133,482	0,0169
166,849	0,0203	166,719	0,0118	166,880	0,0205	166,900	0,0087	166,950	0,0190
200,127	0,0212	200,187	0,0133	200,258	0,0220	200,188	0,0101	200,238	0,0202
233,415	0,0219	233,596	0,0148	233,415	0,0230	233,486	0,0129	233,506	0,0210
266,923	0,0224	266,843	0,0161	266,743	0,0237	266,794	0,0149	266,954	0,0215
300,181	0,0228	300,111	0,0171	300,131	0,0243	300,102	0,0164	300,082	0,0220

