

Charakterizace povrchových vlastností různých druhů papíru

Surface properties characterization of different paper types

Radka Gajdošíková

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Na tomto místě bych chtěla poděkovat panu Prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce. Dále Ing. Martinu Surýnkovi a Ing. Antonínovi Minaříkovi za pomoc při realizaci měření kontaktních úhlů smáčení.

Za zajištění technicko-odborných prostředků, týkajících se mé diplomové práce, bych chtěla poděkovat laborantkám paní Haně Michalíkové a Lee Konečné.

V neposlední řadě bych také ráda poděkovala svým rodičům za trpělivost a podporu v průběhu celého studia.

Tato diplomová práce o názvu „Měření povrchových charakteristik vybraných druhů papíru“ byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu ředitele uvedeného ústavu a vedoucího diplomové práce. V případě publikování výsledků v odborných časopisech budu uveden/a jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval/a samostatně a použitou literaturu jsem citoval/a.

Ve Zlíně dne 31.5.2005

.....

podpis diplomanta

Abstrakt

V tiskařském, stejně tak jako v papírenském průmyslu, má velký význam problematika smáčení a adsorpce. V závislosti na použití musí být papír více či méně hydrofilní nebo hydrofobní. Tyto vlastnosti budou například při tisknutí ovlivňovat do jaké míry se bude inkoust vpíjet do papíru a nebo jestli bude jednoduše a kontrolovaným způsobem probíhat jeho sušení na vnější vrstvě papíru. Tato práce se zabývá charakterizací povrchových vlastností vybraných druhů papíru a to prostřednictvím měření statických kontaktních úhlů smáčení (metoda sedící kapky), dynamických kontaktních úhlů smáčení (Wilhelmyho metoda) a adsorpce kapalin papírem (Washburnova metoda). Následně je vyhodnocena povrchová energie (resp. povrchové napětí) papíru na základě nejčastěji používaných teorií pro výpočet povrchové energie pevných látek jako jsou například Fowkesova, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Wu, Acido-bázická nebo Zismanova teorie.

Abstract

Like the printing industry the paper industry is involved in wetting and adsorption problems. According to its use the paper has to be strongly or weakly hydrophobic or hydrophilic. These properties influence for example to what extent an ink will penetrate a paper or simply dry in a controlled manner on the paper's outer surface, which is fundamental to printing. Surface properties characterisation of different paper grades is presented in this work by means of static contact angle determination (sessile drop method), dynamic contact angle determination (Wilhelmy method) and adsorption of liquids by paper (Washburn method). After that surface energy (or surface tension) is evaluated on the basis of the most common used theories for surface energy determination of solids for instance Fowkes, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, Wu, Acid-base or Zisman theory.

OBSAH

ÚVOD.....	7
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1 PAPÍR.....	9
1.1 HISTORIE PAPÍRU	9
1.2 ZÁKLADNÍ SUROVINY A PŘÍSADY	10
1.2.1 Dřevo	11
1.2.2 Ostatní suroviny.....	12
1.3 VÝROBA VLÁKNIN	13
1.3.1 Mechanické vlákniny.....	14
1.3.2 Chemické vlákniny	15
1.3.3 Polobuničiny a vysokovýtěžové buničiny	16
1.4 PRINCIP VÝROBY PAPÍRU	17
1.5 VLASTNOSTI PAPÍRU	17
1.6 ZPŮSOBY ROZDĚLENÍ PAPÍRU.....	18
2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ A SMÁČIVOST.....	22
2.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ A VOLNÁ POVRCHOVÁ ENERGIE	22
2.2 POVRCHOVÁ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK.....	23
2.3 YOUNGOVA ROVNICE, KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ.....	24
2.4 LIFSHITZ - VAN DER WAALSOVY A ACIDO-BÁZICKÉ INTERAKCE.....	26
2.5 VÝPOČET POVRCHOVÉ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK.....	27
2.5.1 Fowkesova teorie.....	27
2.5.2 OWRK teorie.....	28
2.5.3 Wu (harmonický průměr)	29
2.5.4 Stavová rovnice	30
2.5.5 Acido-bázická teorie.....	32
2.5.6 Zismanova teorie	33
II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	34
3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	35
4 POUŽITÉ MATERIÁLY	36
5 TESTOVACÍ KAPALINY	36
6 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	37
7 MĚŘÍCÍ METODY	37
7.1 SURFACE ENERGY EVALUATION SYSTEM (SEE SYSTÉM)	37
7.1.1 Princip měření (Metoda sedící kapky).....	38
7.1.2 Chyby měření	39
7.2 TENSIOMETER KRÜSS K12.....	39
7.2.1 Wihelmyho metoda	39
7.2.2 Washburnova metoda	41
8 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	44
8.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ TESTOVACÍCH KAPALIN.....	44
8.2 STATICKÉ KONTAKTNÍ ÚHLY SMÁČENÍ.....	44
8.3 POVRCHOVÁ ENERGIE PAPÍRU ZÍSKANÁ ZE STATICKÝCH K.Ú.S.....	48
8.4 ČASOVÁ ZÁVISLOST STATICKÝCH KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ	58
8.5 DYNAMICKÉ KONTAKTNÍ ÚHLY SMÁČENÍ	61
8.6 ADSORPCE PAPÍRU	62
8.7 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ PAPÍRU.....	66

ZÁVĚR.....	70
RESUMÉ.....	72
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	73
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	76
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	80
SEZNAM TABULEK	81
SEZNAM PŘÍLOH.....	82
SEZNAM PŘÍLOH.....	82

ÚVOD

Papír už po staletí hraje významnou roli v dějinách lidské civilizace. Rozvoj a šíření papíru jsou obrazem kulturního rozvoje lidstva. Již v dávných dobách byl papír tlumočnickem myšlenek člověka a hlavním prostředkem zachování a rozšiřování výsledků myšlení. Ani v dnešní době prudkého rozmachu informačních technologií není o nic méně důležitým a potřebnějším nosičem informací, naopak. Často už si ani neuvědomujeme jeho hodnotu. Vnímáme pouze informace, které se k nám každodenně jeho prostřednictvím dostávají. A právě v tom je jeho cena. Je běžný, snadno dosažitelný a nepostradatelný.

Papír má samozřejmě v dnešní době i celou řadu jiných konečných aplikací než jen nositel informací, i když byl teprve ve 20. letech 20. století objeven jako materiál, pomocí kterého lze řešit nejrůznější problémy jak z hlediska technologického tak ekonomického. Z toho vyplývá i široká škála jeho vlastností a nároků, které jsou na tento materiál kladeny. Například v jedné aplikaci musí být savý a měkký, v jiné naopak pevný jak v suchém, tak v mokřém stavu, jindy zase drsný nebo hladký apod. Komplexita vlastností papíru souvisí s jeho technologií výroby. Klíčem k dosažení požadovaných vlastností je přesné nastavení jednotlivých technologických operací ve výrobním procesu, což je v případě papíru dost komplikované. Je to totiž materiál nestejnorodý, jednak ve smyslu strukturním a jednak také vlastnosti používaných výchozích surovin se liší, což může ovlivnit fyzikální, chemické nebo mechanické vlastnosti výrobku. Když vezmeme v úvahu různé aplikace papíru a množství způsobů modifikace jeho vlastností je jasné, že neexistuje jednoznačný postup charakterizace povrchových vlastností papíru.

U papíru určeného pro ofsetový tisk hrají největší roli následující vlastnosti: smáčení, rozestírání, povrchové a mezifázové napětí, stejně tak jako volná povrchová energie. Zejména polarita povrchu řídí chování papíru při kontaktu s jinou fází jako jsou tiskařský inkoust, smáčecí roztoky, polymerní filmy, laky apod. Proto v této diplomové práci budou prostudovány postupy charakterizace smáčecích vlastností vybraných typů papíru.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PAPÍR

1.1 Historie papíru

Papír, který je znám již téměř dvě tisíciletí, sehrál v kulturních dějinách lidstva význačnou úlohu. Nebyl prvním materiálem, na který člověk začal zaznamenávat své myšlenky, protože první psané záznamy jsou staré přibližně 6000 let. Předcházely mu kamenné tabulky Egyptanů, hliněné tabulky Babyloňanů a potom papyrus připravovaný z dřeně rákosu, šáchoru papírodárného, který na dlouhou dobu převzal jejich úlohu. Přibližně 200 let před n.l. se začal vyrábět pergamen ze zvířecích kůží, pro popisování velmi vhodný a trvanlivý materiál. Ten byl v Evropě počínaje 13. stoletím pomalu vytlačován papírem, jehož historie byla tehdy již více než tisíc let stará.

První papír, který byl podobný v současné době známému papíru, byl vyroben v Číně kolem roku 105 n.l. Surovinou pro jeho výrobu byla rostlinná vlákna konopí, ramie, brusonecie, bambusu nebo také hadry či odpad vzniklý při výrobě hedvábí. Tento materiál byl v kamenném korytu za přídavku vody roztlučen. Po rozředění byla tato vláknitá suspenze nabírána na rám, jehož dnem bylo síto z napjatých lýkových vláken. Voda otekla a na sítu zůstala mokrá vrstva navzájem propletených „zplstěných“ vláken, která se poté sňala, lisovala a sušila.

Způsob výroby papíru byl udržován v tajnosti a zvláště přísně bylo zakázáno vyrazit jej za hranicemi Číny, proto pronikl do ostatního světa až po více než 600 letech. Díky špionáži se dostala přes Koreu do Japonska. V 9. století poznali výrobu papíru Arabové a Maurové. Papír se začal vyrábět postupně v Malé Asii a severní Africe a odtud se znalost výroby papíru rozšířila do Evropy, nejdříve do Španělska, o sto let později do Itálie a odtud přes Francii a Německo do celé Evropy. Na našem území měla být podle nedoložených zpráv první papírna založena již v roce 1370 v Chebu.

Spotřeba papíru se neustále zvyšovala a to především po vynalezení knihtisku (Johannem Gutenbergem r. 1440). V průběhu svého rozvoje však výroba trpěla velkým nedostatkem tehdy základní suroviny, což byly hadry.[1] Na konci 17. století začalo pátrání po levné a běžně dostupné surovině, která by hadry nahradila. Bádání bylo značně spleťité a některé návrhy kuriózní např. výroba papíru z vosích hnízd. Nakonec francouzský fyzik R.A.F. de Réaumur navrhl, aby se papír vyráběl ze dřeva. První použití dřeva bylo zaznamenáno již v roce 1769, ale teprve v polovině 19. století se výroba papíru

z dřevité kaše dostává do podvědomí širší veřejnosti. Koncem 19. století bylo také objeveno, jak lze chemickým zpracováním dřeva získat celulózu, která se poté stala hlavní surovinou pro výrobu papíru. [2]

1.2 Základní suroviny a přísady

Papír, jak jej známe v dnešní době, je komplikovaný systém vláknového kompozitu, který obsahuje různá plniva a množství dalších přísad.

Hlavní surovinou pro výrobu papíru jsou *vláknoviny*, které poskytují pružná a pevná vlákna, schopná zplstňování, tzv. *vlákniny*. Můžeme je získávat mechanickými, chemickými nebo kombinovanými technologiemi. Podle původu je lze dělit na:

- a) **rostlinné** (dřevo - smrk, borovice, buk; trávy - bambus, rákos; stonky - len, juta, konopí, sláma; semenná vlákna - bavlna, topol, bodlák apod.)
- b) **živočišné** (hedvábí, vlna, srst, vlasy)
- c) **minerální** (azbest)
- d) **speciální** (kovová, skleněná, syntetická aj. vlákna).

Tyto suroviny poskytují „primární vlákna“, zatímco pojmem „sekundární vlákna“ se označují vlákna získaná recyklací sběrového papíru.

Plniva jsou většinou bílé minerální látky (kaolin, plavená křída, baryt apod.), které se přidávají do papíru, aby se snížila jeho průhlednost a zvýšila bělost. Plniva zaplňují mezivláknové prostory, a tím zlepšují povrchové vlastnosti papíru a tedy i jeho potiskovatelnost.

Klížidla např. deriváty škrobu, zmýdelněná klížidla na bázi přírodní pryskyřice nebo syntetická klížidla, tvoří želatinový film na vláknech. Papír se zaklížuje, aby byl krátkodobě odolný proti vodě, což je důležité zejména při ofsetovém tisku, popisování inkoustem a lepení vodnými lepidly. Dříve byl papír klížen povrchově, namáčením listu papíru do klišu. Dnes se většinou papíry klíží ve hmotě tj. klížidla se přidávají do suspenze papíroviny při výrobě.

Mezi další přísady patří látky zajišťující další odolnost papíru proti vodě jako například *neprovlhující přísady*, *odpuzovače vody* a *stabilizátory vlhkosti*. Důležité jsou *bělící prostředky* a *optické zjasňovače*, protože bělost a jas papíru má velký vliv na jeho kvalitu. Dalšími přísadami jsou *barviva*, která lze aplikovat jednak povrchově (namáčení, natírání, potisk apod.), dále (stejně jako u klíždí) existuje možnost barvení papíru ve hmotě nebo se mohou mezi vlákna zanášet nerozpustné pigmenty. Velice důležité jsou *konzervační* a *impregnační látky* proti houbám, hmyzu, plísním, mikroorganismům apod. Používá se i celá řada speciálních přísad jako jsou *fotosenzitivní látky*, *radiografické chemikálie*, *ohnivzorná* a *žáruvzdorná aditiva*, *protiskluzová aditiva* aj. [2-5]

1.2.1 Dřevo

Papíru se dnes vyrábí velké množství, a proto musí být suroviny pro jeho výrobu snadno dostupné a levné. Tuto podmínku nejlépe splňuje dřevo, které s minimálními náklady stále dorůstá. Je vhodné kvůli chemickému složení a především také kvůli vláknité struktuře.

Z technologického hlediska má největší význam celulóza (holocelulóza). Tvoří 50-60 % suché dřevní hmoty. Je to lineární polymer s vysokou molekulovou hmotností a vysokou chemickou odolností, složený z anhydridů glukózy. 10-20 % tvoří tzv. hemicelulósy - polysacharidy, sestávající se z různých kombinací pentos a hexoz, které mají nižší molekulovou hmotnost a také nižší chemickou odolnost. Při mletí vytvářejí koloidní sliz, který tmelí fibrilovaná vlákna mezi sebou, a zvyšuje tak pevnost papíru. Přítomnost hemicelulos je tedy žádoucí a je snaha je co nejvíce zachovat a nevyplavovat. Cca 30 % tvoří lignin, což je vysoce rozvětvený prostorový fenolický polymer, který celulózová vlákna prostupuje a stmeluje. Zbytky ligninu jsou při výrobě papíru nežádoucí, neboť negativně ovlivňují jakost papíru, zejména jeho vlastnosti v procesu stárnutí.[1,5]

Zbytek tvoří pryskyřice, tuky, třísloviny, barviva, bílkoviny a řada dalších doprovodných látek. Dřevo také obsahuje asi 1 % anorganických látek. Tato čísla platí pro dřevo úplně vysušené. Kromě toho obsahují dřeviny značné množství vody, které kolísá v závislosti na druhu a vnějších podmínkách, tj. podle půdy a prostředí. Čerstvě poražený kmen má asi 45 % vody.

Uvedené složení dřeva je pouze přibližné. Nepřihlíží se zde ani k základnímu rozdělení dřevin na jehličnaté a listnaté nebo na měkké a tvrdé. Chemicky se listnáče od jehličnanů odlišují nižším obsahem ligninu, obsahují však více hemicelulós. Borovice pak má na rozdíl od ostatních běžných druhů větší obsah pryskyřice.

Ne všechny druhy dřeva jsou vhodné pro výrobu papíru. Z několika tisíců známých dřevin se jich pro výrobu papíru používá jen nepatrný zlomek. Z technologického hlediska má význam jen takové dřevo, jehož vlákna mají vhodný tvar a která lze snadno uvolnit, ať již chemicky nebo mechanicky. Pro jakost a charakter papíru a především pro jeho pevnost je důležitá délka vlákna, z něhož byl vyroben. V jehličnatých dřevinách převládají dlouhé vláknité buňky (tracheidy), které jsou svými rozměry pro výrobu papíru vhodné. U listnatých stromů je již poměr délky vlákna k jeho šířce menší. Účinnost zpracování určuje také tvar dřeviny, proto je výhodné zpracovávat stromy s vysokými rovnými kmeny, které vytvářejí málo větví, a tedy i suků. V našich podmínkách vykazují požadované vlastnosti především smrk a borovice a z listnatých stromů pak buk, topol, osika a bříza. V zemích s odlišnými klimatickými podmínkami jsou zpracovávány pro nás exotické druhy dřeva jako např. eukalypt. [1,2]

1.2.2 Ostatní suroviny

Vedle dřeva se při výrobě vláknin uplatňují ještě hadry a některé jednoleté rostliny. Hadrovina se vyrábí z lněných výčesků, krátkých vláken bavlny (tzv. lintrů), ale využívá se také sběr použitých tkanin a odpady textilního průmyslu. Ty se zbavují hrubých příměsí a nečistot a třídí se. Hadrovina obsahuje většinou nezdřevnatělá rostlinná vlákna: bavlnu, len, konopí. Jedná se o nejkvalitnější a nejdražší vlákninu, užívanou k výrobě speciálních druhů papíru jako např. bankovky a také cigaretový papír. Tkaniny, které obsahují vlákna živočišného původu (vlna) a umělá vlákna, k výrobě obvyklým způsobem využít nelze, protože ve vodě nebobtnají a nemají schopnost se navzájem vázat. Nicméně je můžeme využít, použijeme-li pojidla, jimiž se vlákna v místě dotyku slepují.

Z jednoletých rostlin má největší význam sláma. Z pšeničné a žitné slámy lze vyrobit buničinu, která v menších množstvích propůjčuje papíru tuhost. Zpracování slámy se však provádí pouze tam, kde je jí nadbytek. Nevýhodou je, že tato surovina zaujímá

velký objem. Nelze ji hospodárně shromažďovat ani dopravovat. U nás se však tyto suroviny zpracovávají jen v nepatrném množství.[1,5]

Z ekologických a ekonomických důvodů se při výrobě papíru stále více uplatňují sekundární, tedy recyklované vlákniny, získané regenerací starého použitého papíru. Tříděný sběrový papír, většinou potištěný, se mechanicky rozvlákňuje tak, aby byla zachována co největší délka vláken. Dále se separují nevláknité nečistoty a barviva. Tiskařská čern, která má největší podíl na šedém zabarvení, se zesvětluje technologií „deinking“. Tato technologie je založena na principu flotace – suspenzí vlákniny a vody prochází mikrobublínky vzduchu, na jejichž povrchu ulpívají částičky barviva a vyplouvají na hladinu. Recyklované vlákniny bývají 100 % náhradou primárních surovin zejména při výrobě podřadných druhů papíru, u kterých tolik nezáleží na barvě, jako jsou šedé lepenky a balicí papíry. Z tříděných bílých bezdřevých sběrových papírů lze vyrábět i psací a tiskové papíry.[5]

1.3 Výroba vláknin

Hlavní surovinou pro výrobu papíru jsou vlákniny, které se získávají především ze dřeva. Podle způsobu výroby se dělí na:

- a) **Mechanické vlákniny (MV)** – vlákna se uvolňují mechanicky a výsledkem je tzv. bílá dřevovina
- b) **Chemické vlákniny (CV)** – vlákna se uvolní působením chemikálií a získáme tzv. buničinu
- c) **Termomechanické vlákniny (TMV)** – působením tepla (napařováním dřeva) dojde k plastifikaci ligninu a usnadní se mechanické uvolnění vláken, přičemž doprovodné látky zůstávají ve vláknech zachovány. Získává se tzv. hnědá dřevovina, protože dřevo působením zvýšené teploty hnědne, což omezuje jeho použitelnost. Používá se především pro výrobu lepenky a toaletního papíru.
- d) **Chemomechanické vlákniny (CMV)** – na dřevo se předem působí roztokem hydroxidu sodného (NaOH), čímž se usnadní mechanické rozvlákňování alepší se vlastnosti získané vlákniny. Většina doprovodných látek však zůstává ve vláknech zachována.

- e) **Chemotermomechanické vlákniny (CTMV)** – dřevo se za zvýšené teploty a tlaku impregnuje roztokem siřičitanu sodného (Na_2SO_4) s přidavkem hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO_3), což vede k ještě snadnějšímu způsobu uvolnění vláken. [1,5]

Dále je podrobněji popsána pouze výroba mechanické a chemické vlákniny.

1.3.1 Mechanické vlákniny

Výsledkem mechanického rozvláknění dřeva broušením je *dřevovina*. Výhodou tohoto způsobu je vynikající výtěžnost (více než 90 % původní hmoty dřeva) a nízký vliv vlhkosti na rozměry vláken. Vyrábí se tak, že se kůry zbavené dřevo za přítomnosti vody přitlačuje k povrchu otáčejícího se brusného kamene ve tvaru válce. Tomuto pochodu napomáhá teplo vznikající třením. Působením teploty 170 až 190°C se totiž pojivo – lignin – stává plastickým a vlákna se uvolňují. Ve spodní části se poté shromažďuje kašovitá látka – suspenze částí dřevní hmoty (tzv. třísek) ve vodě, které mají prakticky stejné složení jako původní dřevo. Jsou to shluky málo roztřepených a poměrně tuhých vláken. Ztráty při broušení dřeva jsou ve srovnání s ostatními způsoby získávání vlákniny minimální – pouhých 4 – 8 %. Surovinou pro broušení je nejčastěji smrk, ze kterého se získává nejkvalitnější dřevovina. Zpracovávají se také jedle a borovice, topol a osika, ty se však musí používat ve směsi s dřevovinou smrkovou. Tímto způsobem se získává tzv. *bílá dřevovina*.

Samotná dřevovina se používá pouze k výrobě lepenek, z nichž pak dalším zpracováním vznikají krabice menších rozměrů, tácky apod. Dále je dřevovina součástí tiskových papírů, kterým propůjčuje neprůsvitnost, hladkost povrchu a dobrou potiskovatelnost. Největší význam má však dřevovina při výrobě novinového papíru, který jí obsahuje 75 – 80 %, v některých případech až 88 %.

Pro všechny papíry obsahující dřevoviny je typické rychlé žloutnutí na světle, které je způsobeno vysokým obsahem ligninu. Přítomnost ligninu také nijak nepřispívá k pevnosti papíru, který se snáze trhá.[1,2]

1.3.2 Chemické vlákny

Vlákna ze dřeva lze uvolnit také chemicky, a to použitím vhodných chemikálií za takových podmínek, aby došlo k delignifikaci tj. uvolnění pojiva – ligninu – jímž jsou vlákna stmelena. Lignin je třeba převést na rozpustnou formu nebo jej zvláčnit natolik, aby jednotlivá vlákna bylo možno od sebe oddělit. Lignin nevyplňuje pouze prostor mezi vlákny, ale prostupuje také vnějšími vrstvami vlákna. Množství ligninu, které ve vláknech zůstane, výrazně ovlivňuje vlastnosti buničiny. Jeho obsah je jedním z významných kvalitativních ukazatelů. Z původních asi 30 % ligninu zůstává zachováno asi 1,5-7 % a z původních 20 % hemicelulos jich přechází 3-6 %. Výťažnost chemického způsobu je mnohem nižší než u mechanického – asi 45-55 % ze zpracovaného dřeva. Získáváme však, na rozdíl od dřevoviny, relativně čistá celulosová vlákna nebo spíše jejich shluky.

Buničinu lze vyrábět jednak působením kyselých reagujících látek (sulfitový způsob) a jednak působením zásad (natronový a sulfátový způsob). Výrobní proces se skládá z řady operací, které zahrnují přípravu dřeva (odkornění a štěpkování) a varné kyseliny nebo louhu, vlastní várku, následné úpravy získané buničiny jako např. promývání, defibrilace, bělení, regenerace použitých chemikálií aj.

Výroba *sulfitové buničiny* (1867) spočívá v tom, že se na dřevo působí za zvýšené teploty a tlaku varnou kyselinou tj. vodným roztokem hydrogensířičitanu vápenatého, hořečnatého, sodného apod. a volné kyseliny siřičité. Lignin se působením těchto látek stává rozpustným a buničinná vlákna se uvolňují. Tento způsob je vhodný pro dřevo chudé na pryskyřice (listnáče, smrk apod.). Tu totiž v kyselém prostředí není možno převést do roztoku. Výtěžek činí asi 42 % bílé buničiny, která má dlouhá, pružná a pevná vlákna. Bělením získává vhodnou barvu a zvyšuje se její trvanlivost. Je nejlepší na grafické papíry, na buničitou vatu pro zdravotnictví, výrobu plastů, umělého hedvábí apod. Z částečně nebělené nebo vůbec nebělené sulfitové buničiny se vyrábějí někdy ještě za přídavku dřevoviny méně kvalitní tiskové papíry a papíry balící.

U alkalického způsobu se pro odstranění nevláknitých podílů dřeva používá varného louhu, který je u *natronového způsobu* (1851) tvořen roztokem hydroxidu sodného a u *sulfátového způsobu* (1879) je účinnou složkou směs hydroxidu sodného a sulfidu sodného, který je mírnější. Dochází k menší degradaci celulosových vláken, a proto je sulfátový papír pevnější než natronový i sulfitový. Tento způsob v poslední době stále více nabývá na významu. Lze zpracovat prakticky všechny druhy dřeva, s výhodou především

ty, které obsahují větší množství pryskyřice, narozdíl od způsobu sulfitového. Proto je hlavní surovinou borovice. Dovoluje ve velké míře zpracovávat i listnaté stromy jako buk a topol. Vyrobená nebělená sulfátová buničina má až tmavohnědou barvu, kterou je už v dnešní době možno dostatečně vybělit a zušlechtit. Má dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti a používá se především k přípravě tzv. „kraft“ papírů, u nichž se vyžaduje velká pevnost a odolnost vůči mechanickému namáhání. Má také dobré izolační vlastnosti a proto se používá jako izolace na kabely a do kondenzátorů apod. [1,2,5]

Pro výrobu tiskových papírů je nutné buničinu bělit. Bělení bývá dosud často prováděno agresivními prostředky na bázi chlóru, které zhoršují pevnost vláken a jejichž přítomnost v odpadních vodách devastuje životní prostředí. Ekologické uvažování přimělo v posledních letech výrobce buničin od bělení chlórem ustupovat a využívat k bělení elementárního kyslíku a ozónu. Takto vyrobené papíry se označují jako ECF (Elementar Chlorine Free) a TCF (Total Chlorine Free).[5]

1.3.3 Polobuničiny a vysokovýtěžové buničiny

Spojením mechanického a chemického způsobu výroby (CMV a CTMV) získáváme vlákna, která zpracováním připomínají buničinu a chemickým složením dřevovinu, tzv. *polobuničiny*. Chemicky nejsou tato vlákna poškozena vůbec a mechanicky jen málo. Z toho vyplývá, že polobuničiny se budou vyznačovat velkými výtěžky (80-90 %) a znamenitými mechanickými vlastnostmi. V současné době se nebělených polobuničin využívá nejvíce při výrobě balících papírů a vlnitých lepenek. Bělené druhy nacházejí použití při výrobě tiskových a psacích papírů, především papíru novinového. Do budoucna se očekává, že jimi bude možno ve značném rozsahu nahradit buničinu.

Vysokovýtěžkové buničiny jsou takové, které se vyrábějí s výtěžky od 50–65 %. Toho lze dosáhnout prakticky všemi známými způsoby, je třeba ale posoudit, který z nich dosahuje při daném výtěžku nejlepších vlastností. Většinou se používá kyselé prostředí, které poskytují lepší pevnost při daném výtěžku. Poté je nutná defibrilace (rozvlákňování). Lze je použít např. na balící papíry a méně kvalitní tiskové papíry.[1]

1.4 Princip výroby papíru

Používá se tzv. „mokrý“ způsob výroby. Nejprve se vytvoří suspenze tzv. papírovina, která obsahuje asi 99 % vody a 1 % vhodných, rovnoměrně rozptýlených, vláknitých a přídatných surovin. Následně se přebytečná voda odstraňuje v papírenském stroji, který zahrnuje nátokovou skříň, síťovou část, lisovou část a sušicí část.

Díky nátokové skříni jsou vlákna rovnoměrně rozprostřena po celé šířce síta. Zde se vlákna proplétají a ztrácí největší část vlhkosti. Po odvodnění na úroveň 10-20 % sušiny je list samonosný a lze jej přesunout do lisové a sušicí části, kde je papír vysušen na konečnou hodnotu přibližně 90-95 % sušiny. Asi po 10 metrech je papír vytvořen. Mohou následovat další úpravy papíru jako povrchové klížení, natírání, barvení, kalandrování (hlazení), převíjení, řezání a expedice. Finálním výrobkem papírenského stroje je tzv. „jumbo“ role, která se dále převíjí a upravuje se na šíře dle konkrétních objednávek zákazníků popř. na formáty.[6,7]

1.5 Vlastnosti papíru

Pod pojmem vlastnosti papíru se rozumí charakteristiky papíru, které definují konkrétní druh papíru. Ve výrobních normách jsou pro jednotlivé druhy papíru specifikovány parametry těchto vlastností a současně způsoby jejich zkoušení. U papíru se hodnotí celá řada vlastností, které mohou být rozděleny na:

- a) **všeobecné** (plošná hmotnost, tloušťka, objemová hmotnost a volumnéznost, podélný a příčný směr vláken, dvoustrannost, formát apod.)
- b) **mechanické** (pevnost v tahu, pevnost v průtlaku, povrchová pevnost, odolnost proti přehýbání, tuhost, tržná délka aj.)
- c) **fyzikální** (savost, vsákavost a nasákavost, rozměrová stálost, stupeň zaklížení, hladkost, porozita, stárnutí, žloutnutí...)
- d) **optické** (bělost, opacita a transparence, barevný tón, lesk)
- e) **chemické** (obsah popela, plniv, průkaz dřevoviny resp. ligninu, pH apod.) [5]

Tato práce je zaměřena především na smáčecí vlastnosti papíru, proto budou dále krátce zmíněny pouze vlastnosti, které s tímto souvisí.

Savost, vsákavost a nasákavost papíru závisí zejména na stupni zaklížení a mletí a druhu použité vlákniny. **Savost** je schopnost materiálu přijímat svým průřezem kapaliny vztlínáním. Vyjadřuje se jako tzv. sací výška (v mm). Je to výška, do které vystoupí vztlínající kapalina za 10 min. **Vsákavost** je schopnost papíru přijímat kapalinu jednou ze svých stran. Je dána hmotností vody (v g), která je pohlcena plochou 1 m^2 za stanovenou dobu při působící výšce vodního sloupce 10 mm. Vsákavost lze také orientačně zjistit tzv. kapkovou metodou. Pozoruje se rychlost vsakování kapky na lícové i rubové straně papíru a udává se v sekundách. **Nasákavost** je schopnost papíru přijímat kapalinu celým objemem. Vyjadřuje se procentem vody, které je ponořený papír schopen pojmout.

Stupeň zaklížení je důležitý zejména u papírů tiskových a psacích. Vypovídá o rozpíjení barvy popř. jejím prorážení na rubovou stranu papíru.[5]

1.6 Způsoby rozdělení papíru

Obecně rozumíme papírem relativně tenkou stejnoměrnou vrstvu vláken (převážně rostlinného původu) vodou naplavených na síto, zplstěných, odvodněných a usušených.

Papíry můžeme podle různých hledisek rozdělovat do řady skupin, například podle:

- **vlákninového složení:** hadrové, bezdřevé, středně jemné, dřevité, recyklované, ...
- **výrobní techniky:** strojní, ruční, ...
- **plošné hmotnosti:** papír, kartón, lepenka
- **stupně klížení:** klížené, neklížené, ...
- **obsahu plniv:** plněné, neplněné, ...
- **úpravy povrchu:** hlazené, nehlazené, ražené, ...
- **tvaru listu:** archové, kotoučové, ...
- **zušlechtění:** natírané, impregnované, mramorované, s filigrány, ...
- **způsobu použití:** tiskové, psací, balící, ...

Všeobecně je nejznámější rozdělení papíru podle *plošné hmotnosti* a to na papír, kartón a lepenku. **Papír** v užším slova smyslu představuje zplstěnou vrstvu malé tloušťky o plošné hmotnosti do 150 g/m^2 . **Kartón** je tužší materiál, který bývá tvořen jednou nebo několika vrstvami; má plošnou hmotnost $150\text{--}250 \text{ g/m}^2$. A **lepenka** je silnější materiál, vznikající spojením většího počtu vrstev s plošnou hmotností přibližně $250\text{--}4000 \text{ g/m}^2$. Hranice mezi uvedenými druhy však nejsou ostré, proto se v některých zemích, např. v Anglii, rozlišuje jen papír (paper) a lepenka (paperboard resp. board) s hranicí 180 g/m^2 .

Jednotlivé skupiny se často překrývají, takže např. tiskový papír ofsetový je nutno dále specifikovat např. papír ofsetový bezdřevý, 80 g/m^2 , nenatíraný, archy $700 \times 1000 \text{ mm}$. Další vlastnosti (např. klížení, hladkost, bělost, tržná délka apod.) jsou součástí technické normy výrobku.

Papíry a kartóny se dále nejčastěji rozdělují podle způsobu použití:

- **Papíry**

- **Tiskové:** novinové, knihtiskové, ofsetové, natírané, ilustrační, hlubotiskové, mapové, ...
- **Psací a kreslicí:** psací, sešitové, konfekční, konceptní, letecké, průklepové, náčrtkové, ...
- **Potahové a předsádkové:** kembrik, velurové, ...
- **Balící:** sulfátové (kraftlinery), sulfítové (superiory), recyklované, hedvábné, pergamenové, parafinované, pergamin, albino, havana, ...
- **Papíry pro elektrotechniku:** kabelové, kondenzátorové, izolační, ...
- **Technické a průmyslové:** pytlové, cigaretové, brusné, nábojnicové, filtrační, sací, ...
- **Hygienické tzv. „tissue“:** toaletní (papíry na kapesníky, ubrousky, ručníky), ubrusové, tapetové, ...
- **Ostatní:** zušlechťované, krepované, ...
- **Speciální:** bankovkové, cenné, pauzovací, diazotypické, ...

- **Kartóny**

- **Tiskové:** ofsetové, listkovnicové, navštívenkové, natírané, ...
- **Psací, kreslicí a rýsovací:** psací, konfekční, kreslicí, akvarelové, rýsovací, ...
- **Technické a průmyslové:** fotografické, šablonové, fasciklové, kelímkové, kartóny na vlnitou lepenku, ...
- **Ostatní:** albové, paspartovací, ...

Lepenky se obvykle dělí podle způsobu výroby:

- **Ruční** (až 4 000 g/m²)
- **Strojní** (max. 900 g/m²) – mohou být jedno-, dvou- nebo třívrstvé. U vícevrstvých bývají vnější viditelné vrstvy vyrobeny z lepších surovin.
- **Slepované** – jsou vyrobeny slepováním více vrstev strojních lepenek. Docílí se tak požadované tloušťky, tuhosti, příp. dalších specifických vlastností.
- **Vlnité** – vyrábějí se 2-7 vrstvé. Středové vrstvy jsou zvlněné a jsou vyrobené z materiálu s vyšší vzpěrovou pevností. Tímto zvlněním se docílí významná úspora hmoty při poměrně nízké plošné hmotnosti, velké tloušťce a pevnosti.

Ze základních názvů papíru lze většinou vyrozumět jejich hlavní použití. Například navštívenkový kartón je určen pro tisk vizitek (navštívenek), ale samozřejmě jej lze použít i pro jiný účel. Vzhledem k racionalizaci polygrafické výroby a zejména rozšíření ofsetového tisku dochází k postupnému zániku mnoha speciálních druhů. Popisovat jednotlivé druhy papíru je mimo rámec této práce, nicméně zde budou uvedeny příklady papíru, které jsou svými názvy zvláštní a s nimiž se v praxi běžně setkáváme např.:

Biblový papír – tenký bezdřevý papír, silně plněný, 30-50 g/m², určený pro tisk knih, které mají mít při velkém počtu stran malou tloušťku.

Pírkový papír – nápadně lehký, měkký voluminózní papír určený pro tisk knih, které mají mít při malém počtu stran velký objem.

Hedvábný papír – tenký bezdřevý balící papír s plošnou hmotností do 25 g/m².

Tissue – tenký, jemně krepovaný papír s plošnou hmotností cca 15 g/m², určený pro výrobu hygienických a toaletních potřeb.

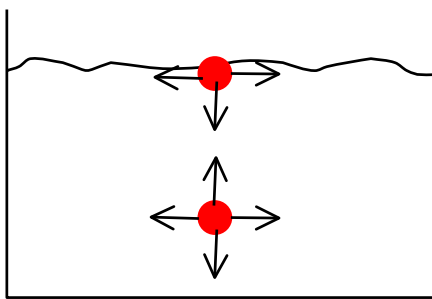
Kraftliner – velmi pevný hnědý sulfátový balící papír.

Chromokartón – jednostranně natíraný kartón aj. [5]

2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ A SMÁČIVOST

2.1 Povrchové napětí a volná povrchová energie

Povrchové napětí je důsledek existence vnitřního tlaku, který vtahuje povrchové molekuly do objemu fáze. Tento tlak je způsoben tím, že uvnitř dané fáze jsou molekuly obklopeny symetrickým silovým polem, zatímco na povrchu fáze je silové pole nesymetrické a výslednice sil se projevuje tendencí „vtáhnout“ povrchovou molekulu do nitra fáze.



Obr. 1. Nerovnováha sil na rozhraní kapalina/plyn

Každá kapalina je nucena ke zmenšení povrchu, proto se kapka snaží zaujmout kulovitý tvar, který má při daném objemu nejmenší povrch a tedy nejnížší hodnotu volné povrchové energie (entalpie). Hodnota vnitřního tlaku je závislá na velikosti mezimolekulárních sil a roste společně se stoupající polaritou látky.

Povrchové napětí je definováno jako síla ležící v rovině tečné k povrchu kapalně fáze, v místě jejího působení, působící kolmo na délku myšleného řezu povrchem, vztažená na tuto délku. Značí se γ a její jednotkou je N.m^{-1} .

Povrchová volná (Gibbsova) energie se rovná vratné práci, nutné ke zvětšení mezifázového rozhraní o jednotku plochy za konstantního tlaku a teploty. Označuje se stejným symbolem jako povrchové napětí γ a její jednotkou je J.m^{-2} . Pro jednosložkový systém se hodnoty povrchového napětí a povrchové energie rovnají např. u kapalin.[8,9]

2.2 Povrchová energie pevných látek

V případě pevných povrchů jsou mezimolekulární síly větší než u kapalin, protože molekuly v pevné látce nejsou schopny translačního tepelného pohybu, ale jen vibrací nebo rotací. Z toho vyplývá, že pevná látka zpravidla nemůže zaujmout tvar o nejmenším povrchu resp. nejmenší povrchové energii a proto se zde objevuje příspěvek volné povrchové energie vznikající v důsledku existence napětí na povrchu dané látky, vyplývající z práce potřebné k deformaci povrchu této látky. Tímto se však v této práci zabývat nebudeme.

Povrchová energie pevných látek může být popsána jako míra porušení chemických vazeb při vytvoření nového povrchu. Vytváření nového povrchu musí být energeticky méně výhodné, jinak zde bude existovat hybná síla pro tvorbu nových povrchů. Při rozdělení pevné látky (Obr.2), dojde k přerušení chemických vazeb a spotřebuje se energie. Pokud bude rozdělení provedeno vratně, potom spotřebovaná energie bude rovna součtu energií nově vytvořených povrchů $2\gamma_1$ a jednotková povrchová energie bude rovna polovině kohezní energie pevné látky

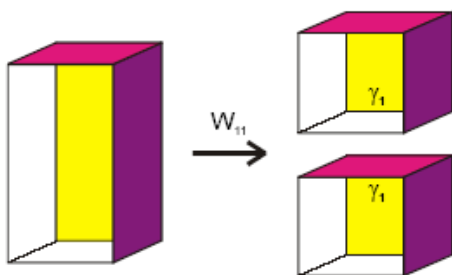
$$W_c / 2 = \gamma_1 \quad (1)$$

Ve skutečnosti to platí pouze pro nově vytvořené povrchy připravené ve vysokém vakuu. Energie adheze W_a je energie spojená s tvorbou vazeb mezi dvěma různými látkami 1 a 2.

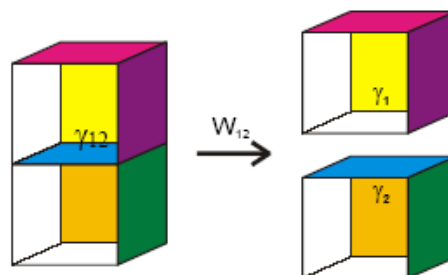
Adhezní energie může být také definována jako energie potřebná pro oddělení dvou různých materiálů 1 a 2 (Obr.3). W_a může být vypočtena podle Duprého rovnice:

$$W_1 + W_2 = W_{12} + W_a, \quad (2)$$

kde W_1 je kohezní energie látky 1, W_2 je kohezní energie látky 2 a W_{12} je mezifázová energie mezi látkami 1 a 2. Přímé měření povrchové volné energie pevných látek a mezifázové energie W_{12} je složité, proto rovnice (2) v tomto tvaru nemůže být použita pro výpočet energie adheze W_a . [10]



Obr. 2. Kohezní energie (práce koheze)



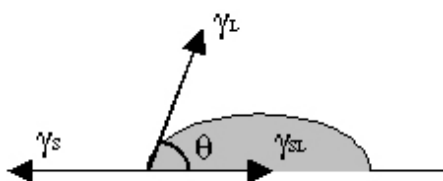
Obr. 3. Adhezní energie (práce adheze)

2.3 Youngova rovnice, kontaktní úhel smáčení

Pokud kapku kapaliny l umístíme na povrch nerozpustné pevné látky s v přítomnosti plynné fáze v , zaujme daná kapka tvar, který bude záviset na hodnotách tří mezifázových energií: mezifázové energii mezi pevnou látkou a kapalinou γ_{SL} , mezifázové energii mezi pevnou látkou a plynnou fází γ_{SV} (zjednodušeně γ_S) a mezifázové energii mezi kapalinou a plynnou fází γ_{LV} (zjednodušeně γ_L). Mohou nastat dva případy:

1. Ustaví se rovnováha a kapka zaujme tvar charakterizovaný určitým kontaktním úhlem smáčení θ . Tento rovnovážný stav popisuje Youngova rovnice:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta \quad (3)$$

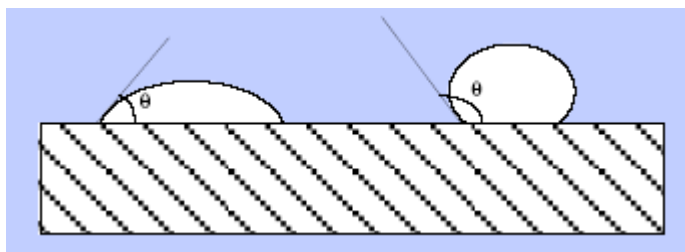


Obr. 4. Síly působící na kapku kapaliny umístěné na pevný povrch

Podle velikosti kontaktního úhlu θ potom rozlišujeme:

- úplné smáčení, když $\theta = 0^\circ$
- částečné smáčení, když $0^\circ < \theta < 90^\circ$
- nesmáčení, když $90^\circ < \theta < 180^\circ$

Pevné povrchy, které jsou smáčivé vodou, se nazývají *hydrofilní* a mají vysokou povrchovou energii. Povrchy vodou nesmáčivé se nazývají *hydrofobní* a jsou nízkoenergetické.



Obr. 5. Částečně smáčivý a nesmáčivý povrch

2. Pokud se neustaví termodynamická rovnováha, protože minimum volné energie (entalpie) není dosaženo pro žádnou reálnou hodnotu kontaktního úhlu, nastane rozestírání kapaliny po celém tuhém povrchu na souvislou vrstvu.[10,11]

Kontaktní úhel smáčení je tedy úhel, který se vytvoří v místě kontaktu tří fází, tj. povrchu kapaliny s tuhým látkou a plynnou fází, za podmínek termodynamické rovnováhy. Pokud je systém v klidu, jedná se o statický kontaktní úhel smáčení θ_s . Když je systém v pohybu, získáme postupující θ_a a ustupující dynamický kontaktní úhel smáčení θ_r . Hodnota rozdílu postupujícího a ustupujícího kontaktního úhlu se nazývá hystereze kontaktního úhlu smáčení a je způsobena například drsností a heterogenitou povrchu a adsorpcí plynů, což vede ke snížení γ a tedy i ke změně θ . Tato hystereze může být zdrojem dalších informací o chování fázových rozhraní kapalin a tuhých látek. [11]

Duprého rovnici můžeme také vyjádřit ve tvaru [10] :

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Spojením rovnice (3) a (4) potom získáme Dupré-Youngovu rovnici ve tvaru:

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Ze známých hodnot γ_S , γ_{SL} , γ_L a θ mohou být získány následující termodynamické veličiny:

$$\text{Práce adheze:} \quad W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad (6)$$

$$\text{Rozestírací koeficient:} \quad S_e = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (7)$$

$$\text{Energie smáčení:} \quad W_e = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (8)$$

2.4 Lifshitz - Van der Waalsovy a acido-bázické interakce

Povrchová energie (resp. napětí) je důsledkem existence mezimolekulárních sil. Mezimolekulární síly, které se vyskytují ve všech látkách, polárních i nepolárních, se nazývají Londonovy (disperzní) síly. Tyto disperzní síly vznikají v důsledku náhodných fluktuací v polarizaci molekul, vedoucích ke vzniku dočasných dipólů, které indukují odpovídající dipóly v okolních molekulách a tím se vzájemně ovlivňují. Tento typ mezimolekulárních sil je nejslabší a jejich závislost na teplotě je malá.

Dalším typem mezimolekulárních sil jsou takové, které se vyskytují pouze v polárních látkách, obsahujících permanentní dipóly. Patří sem Keesomovy orientované dipól-dipólové interakce, vznikající mezi dvěma molekulami s permanentním dipólem a Debyeovy dipól-indukovaný dipól interakce, které molekuly s permanentním dipólem indukují v okolních neutrálních molekulách. Tyto orientované síly jsou na teplotě podstatně více závislé než síly Londonovy.

Tyto ne-kovalentní a ne-elektrostatické mezimolekulární síly (Londonovy, Keesomovy a Debyeovy) jsou zahrnovány pojmem Lifshitz – Van der Waalsovy interakce.

Dalšími silami, které ovlivňují velikost povrchové energie (resp. napětí) jsou Lewisovy acido-bázické interakce, které vznikají mezi kyselinami (tj. donory elektronu) a zásadami (tj. akceptory elektronu). Vyskytují se ve sloučeninách, které obsahují vodíkové můstky, což je silná sekundární vazba vznikající mezi vodíkem a silně elektronegativními prvky jako jsou F, O, N a Cl, nebo jiné sloučeniny interagující s Lewisovými kyselinami a zásadami.[10,12]

2.5 Výpočet povrchové energie pevných látek

2.5.1 Fowkesova teorie

Fowkesova teorie [10,13-16] tvoří v dnešní době základ pro výpočet povrchové energie, zejména pro výpočet disperzní složky volné povrchové energie. Fowkes uvažoval, že povrchová volná energie je mírou přitažlivých sil mezi pevnou látkou a kapalinou a že tyto přitažlivé síly a jejich příspěvky k volné povrchové energii jsou aditivní. Volná povrchová energie je tedy sumou všech složek a intermolekulárních interakcí mezi složkami stejného druhu:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^k + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots \quad (9)$$

kde index d označuje disperzní (Londonovy) interakce, index k polární Keesomovy interakce, index h značí vodíkové můstky, i značí Debyeovy indukované síly a index ab označuje interakci kyselina-zásada.

Z praktických důvodů je celková povrchová energie rozdělována pouze do dvou složek na disperzní γ^d a nedisperzní γ^n , která zahrnuje všechny ostatní příspěvky sil, takže:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (10)$$

Fowkes předpokládal, že k práci adheze přispívají pouze ty interakce, které působí přes rozhraní mezi fázemi a že jsou v této souvislosti důležité pouze disperzní síly. Pro výpočet mezifázové energie byl použit geometrický průměr:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (11)$$

kde γ_S^d a γ_L^d jsou disperzní složky povrchového napětí pevné látky a kapaliny. Spojením s rovnicí (3) a (5) dostáváme vztah:

$$W_a = \gamma_L (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (12)$$

Tato rovnice nám umožňuje vypočítat hodnotu disperzní složky povrchové energie γ_S^d z experimentálně naměřených hodnot θ , γ_L a γ_L^d . Pokud bude použita nepolární kapalina, pro kterou bude $\gamma_L = \gamma_L^d$ pak:

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)^2}{4} \quad (13)$$

Na závěr je nutné podotknout, že rovnice (11) a (12) jsou platné pouze v případě že jsou kapalina i pevná látka nepolární, ale je možné získat přijatelné výsledky i v případě, že je nepolární jen jedno z nich.

2.5.2 OWRK teorie

Owens, Wendt, Rabel a Kaelble [10,13,14,16,17] rozšířili Fowkesovu teorii i na případy, kdy obě složky, tj. disperzní i polární mezimolekulární síly, působí na rozhraní mezi fázemi. To znamená v případech, kdy jsou pevná látka i kapalina polární. Předpokládá se, že mezi sebou interagují disperzní složky obou fází, stejně tak jako polární složky obou fází, ale že neprobíhají interakce mezi polárními a disperzními složkami. Hodnotu povrchového napětí (energie) získáme jako sumu dvou složek, disperzí a polární, tj. $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$. Potom pro mezifázové napětí (energii) kapalina-pevná látka platí:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (14)$$

Spojením s rovnicí (3) a (5) dostáváme:

$$W_a = \gamma_L(\cos\theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (15)$$

Z této rovnice mohou být vypočteny hodnoty disperzní i polární složky povrchového napětí (popř. energie) pevných látek pomocí měření kontaktních úhlů s dvojicí kapalin, u nichž známe hodnoty polární i disperzní složky povrchového napětí.

Z praktického hlediska však výsledky získané touto cestou nejsou přímo směrodatné, protože různé testovací kapaliny poskytují různé hodnoty polarit dané pevné látky. Vyplývá to z faktu, že pod pojem polární složka jsou zahrnovány všechny nedisperzní komponenty povrchové energie, které většinou zahrnují i asymetrické donor-akceptorové interakce, které nemohou být popsány běžnou metodou geometrického průměru.

Dalal navrhl metodu pro řešení několika souběžných rovnic v případech, kdy je při měření použito více než dvou testovacích kapalin, což poskytuje přijatelnější výsledky. Využívá metodu nejmenších čtverců a rovnici v následujícím tvaru:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad (16)$$

Tuto metodu lze úspěšně aplikovat především na polární systémy.

2.5.3 Wu (harmonický průměr)

Podle této metody [10,13] je povrchové napětí (energie) také rovno sumě příspěvků disperzní a polární složky γ^d a γ^p . Pro výpočet je však použita metoda harmonického průměru (místo geometrického):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (17)$$

Dosazením rovnice (4) a (5) dostáváme konečný vztah pro výpočet složek povrchového napětí (energie):

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_{Li} = 4 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_{Li}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{Li}^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_{Li}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{Li}^p} \right) \quad (18)$$

Index Li poukazuje na měření s použitím několika různých kapalin. Tato rovnice je vhodná zejména pro nízkoenergetické systémy jako voda, polymery a organické pigmenty.

Je možné použít také kombinaci geometrického a harmonického průměru:

$$(1 + \cos \theta_i) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_{Li}^d} + 4 \frac{\gamma_S^p \gamma_{Li}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{Li}^p} \quad (19)$$

nebo

$$(1 + \cos \theta_i) = 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_{Li}^p} + 4 \frac{\gamma_S^d \gamma_{Li}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{Li}^d} \quad (20)$$

Tyto rovnice poskytují dobré výsledky zejména u systémů s vysokou energií jako například skla, oxidy, kovy apod.

Kombinace dvou kapalin s podobnými hodnotami polární a disperzní složky dává špatné výsledky povrchového napětí (resp. energie). Proto je zde zaváděna hodnota D pro dvě různé kapaliny i a j , která musí být větší než 10 mN/m (resp. 10 mJ/m²):

$$D = \sqrt{(\gamma_L^d)_i (\gamma_L^p)_j} - \sqrt{(\gamma_L^d)_j (\gamma_L^p)_i} \quad (21)$$

Obecně je tato metoda vhodná spíše pro měření mezi polymery nebo polymery a běžnými kapalinami.

2.5.4 Stavová rovnice

Další skupina možných modelů je založena na termodynamické stavové rovnici vyjádřené ve tvaru $\gamma_{SL} = f(\gamma_L, \gamma_S)$, kde mezifázové napětí γ_{SL} závisí pouze na hodnotách γ_S a γ_L . [10,13,16,18-20]

Berthelot navrhl použití následující rovnice, která je známá jako Berthelotovo kombinační pravidlo:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L \gamma_S}, \quad (22)$$

Spojením vztahu (22) s Youngovou rovnicí (3) získáme:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \quad (23)$$

Tato rovnice nám dovoluje získat hodnoty γ_S a θ a další dosazení Youngovy rovnice nám umožní získání γ_{SL} .

Ward a Neumann navrhli pro nízkoenergetické povrchy rovnici:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2}{(1 - 0,015\sqrt{\gamma_S \gamma_L})} \quad (24)$$

V kombinaci s rovnicí (3) dostáváme:

$$\cos \theta = \frac{(0,015\gamma_S - 2,00)\sqrt{\gamma_S + \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L(0,015\sqrt{\gamma_S\gamma_L} - 1)} \quad (25)$$

Pomocí této rovnice získáme ze známých hodnot kontaktního úhlu θ hodnotu γ_S .

S ohledem na odchylky od geometrického průměru je běžné zavádět empirický koeficient, který slouží jako korelační faktor. V této souvislosti je tento koeficient nazýván interakční parametr Φ :

$$W_a = \Phi\sqrt{W_{SS}W_{LL}} = 2\Phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (26)$$

kde W_a je práce adheze mezi pevnou látkou a kapalinou, W_{SS} je práce koheze pevné látky a W_{LL} je práce koheze kapaliny.

Pro ideální mezifázová rozhraní je interakční parametr $\Phi = 1$. Good se pokoušel vypočítat interakční parametr Φ pomocí statistické termodynamiky, ale pouze pro relativně jednoduché systémy, do nichž nebyly zahrnuty vodíkové můstky nebo interakce, při kterých dochází k transferu nábojů. Pro více složité systémy je teoretický výpočet interakčního parametru příliš obtížný. Z tohoto důvodu Neumann navrhl pro interakční parametr empirický vztah:

$$\Phi = e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2}, \quad (27)$$

kde β je univerzální konstanta ($\beta = 0,0001247 \text{ m}^4\text{mJ}^{-2}$).

Spojením rovnice (22), (26) a (27) dostaneme rovnici, kterou odvodili Li a Neumann:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L\gamma_S} \cdot e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (28)$$

V kombinaci s Youngovou rovnicí (3) poskytuje:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \cdot e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (29)$$

Wu navrhnul pro stavovou rovnici následující výraz:

$$\gamma_c = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)^2}{4}, \quad (30)$$

kde γ_c je funkcí interakčního parametru a volné povrchové energie. Wu získal hodnotu γ_s ze závislosti $\gamma_c = f(\theta)$ jako maximální hodnotu $\gamma_{c\max}$.

2.5.5 Acido-bázická teorie

Van Oss, Good a Chaudhury [10,11,13,14,21,22] poměrně nedávno navrhli tuto Lifshitz – Van der Waals/acido-bázickou teorii. Podle této metody je povrchové napětí pevných látek rovno součtu dvou komponent:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}, \quad (31)$$

kde γ^{LW} je příspěvek Lifshitz – Van der Waalsových (LW) sil a zahrnuje Londonovy (disperzní), Keesomovy a Debyeovy interakce, které vykazují stejnou závislost na vzdálenosti a obvykle se pro ně používají stejná kombinační pravidla. Další část povrchové energie γ^{AB} je spojena s acido-bázickými interakcemi, které jsou způsobeny přesuny elektronů mezi donory a akceptory elektronů. Jednou z nejběžnějších interakcí tohoto typu jsou vodíkové můstky. Tato polární část povrchové energie je rozdělována na další dvě části: elektron-donorovou (acidickou) γ^+ a elektron-akceptorovou (bázickou) γ^- a platí:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (32)$$

Povrchová energie (napětí) pak může být vypočteno podle následující rovnice:

$$(1 + \cos\theta_i)\gamma_{Li} = 2(\sqrt{\gamma_{Li}^{LW}\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{Li}^+\gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{Li}^-\gamma_S^+}), \quad (33)$$

kde index Li označuje i-tou kapalinu, index S pevnou látku a θ_i značí kontaktní úhel naměřený s i-tou kapalinou. V této rovnici jsou tři neznámé γ_{Li}^{LW} , γ_{Li}^+ , γ_{Li}^- a proto je nutné

provést měření s minimálně třemi různými kapalinami. Jedna musí být nepolární a dvě polární, z nichž jedna by měla být voda.

Pokud bude pro měření použito více než tři kapalin, je možné pro výpočet použít metodu nejmenších čtverců a rovnici v následujícím tvaru:

$$\frac{1 + \cos \theta_i}{2} \frac{\gamma_{Li}}{\sqrt{\gamma_{Li}^{LW}}} = \sqrt{\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+} \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^-}{\gamma_{Li}^{LW}}} + \sqrt{\gamma_S^-} \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^+}{\gamma_{Li}^{LW}}} \quad (34)$$

V porovnání s výpočtem pomocí tří kapalin je tato regresní metoda mnohem odolnější proti špatnému výběru testovacích kapalin. Výsledek regresní metody se obvykle velice blíží výsledkům metody při použití tří vhodně zvolených kapalin.

2.5.6 Zismanova teorie

Zisman [10,13,14,22] si všimnul, že závislost $\cos \theta$ na γ_L je často lineární. Zismanova metoda je tedy založena na měření závislosti $\cos \theta$ na celkovém povrchovém napětí (resp. energii) kapalin γ_L :

$$\cos \theta = f(\gamma_L) \quad (35)$$

Lineární extrapolací $\cos \theta \rightarrow 1$ získáme hodnotu kritického povrchového napětí γ_{krit} , což je teoretické povrchové napětí, které by odpovídalo případu, kdy kapalina ideálně smáčí povrch dané pevné látky, tedy $\theta = 0^\circ$.

Tato závislost může být popsána následující rovnicí:

$$\cos \theta = 1 + b \cdot (\gamma_{krit} - \gamma_L), \quad (36)$$

kde b je konstanta charakteristická pro řadu použitých kapalin. Hodnota γ_{krit} charakterizuje molekuly na povrchu pevné látky, nerovná se však celkovému povrchovému napětí.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíle této diplomové práce lze shrnout do následujících bodů:

- Stanovení statických kontaktních úhlů smáčení pro různé smáčecí kapaliny
- Studium průběhu časové závislosti statických kontaktních úhlů smáčení pro různé smáčecí kapaliny
- Stanovení dynamických kontaktních úhlů smáčení pro různé smáčecí kapaliny
- Studium adsorpce vzorků kapalinami
- Vypočtení povrchové energie a jednotlivých složek povrchové energie respektive povrchového napětí, polaritu povrchu
- Hodnocení homogenity povrchové vrstvy optickou a IČ mikroskopií

4 POUŽITÉ MATERIÁLY

Tab. 1. Použité materiály – vzorky

Číslo vzorku	Název vzorku	Plošná hmotnost [g/m ²]	Výrobce	Další specifikace
1	Ekokarton	180	Jindřichov	žlutý
2	Ofsetový papír (Prima print)	90	Aloisov	bílý
3	Balící papír	neuvedeno	neuvedeno	bílý
4	Ekopapír	80	Aloisov	přírodní
5	Snímací papír (nepromastitelný balící)	35	neuvedeno	přírodní

Všechny vzorky byly ve formátu A4. Pro měření dynamických kontaktních úhlů smáčení Wilhelmyho metodou a také pro Washburnovu adsorpční metodu byly nařezány vzorky o velikosti 2 x 2,5 cm. Pro měření pomocí See systému byly použity vzorky přiměřené ale libovolné velikosti.

5 TESTOVACÍ KAPALINY

Tab. 2. Vybrané fyzikální vlastnosti testovacích kapalin

Kapalina	γ_{celk} [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	γ^+ [mN/m]	γ^- [mN/m]	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ [g/cm ³]
n - hexan	18,4	18,4	0	0	0	0,661
ethanol	22,1	17,5	$\approx 2,6$	≈ 0	≈ 68	0,789
benzen	28,4	26,7	1,7	0	2,8	0,877
α - brom naftalen	44,6	44,6	≈ 0	0	0	1,483
ethylen glykol	48,0	29,0	19,0	30,1	3,0	1,109
glycerol	64,0	34,0	30,0	57,4	3,9	1,263
voda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5	0,998

Pro měření statických kontaktních úhlů θ_s byly použity běžně doporučované testovací kapaliny: destilovaná voda, ethylen glykol a glycerol. Pro Wilhelmyho metodu měření dynamických kontaktních úhlů smáčení byly využity kapaliny, které se vzorky poskytovaly k.ú.s. $\theta > 90^\circ$, tj. destilovaná voda a glycerol. Hexan byl využit pro měření smáčeného obvodu vzorků L a také pro determinaci kapilární konstanty C , která byla

následně použita pro měření kontaktních úhlů Washburnovou adsorpční metodou s použitím kapalin s k.ú.s. $\theta < 90^\circ$: ethanol, benzen, α - brom naftalen a ethylen glykol. α - brom naftalen byl vybrán jako zástupce nepolárních kapalin.

Tato řada kapalin relativně dobře pokrývá interval povrchového napětí, ve kterém se pohybují běžně dostupné kapaliny. Dalšími důvody pro jejich výběr bylo, že jsou dostupné v laboratoři, dá se s nimi relativně bezpečně pracovat a nereagují s danými vzorky.

Uvedené hodnoty fyzikálních vlastností byly převzaty z databází See systému a tensiometru Krüss K12. Pro informaci byla přeměřena hodnota jejich povrchového napětí (viz **Tab. 4**).

6 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Tab. 3. Přístroje a účel jejich použití

Přístroj	Účel použití
Tensiometer Krüss K12	Měření dynamických kontaktních úhlů smáčení
Tensiometer Krüss K12	Měření adsorpce
Surface Energy Evaluation System	Měření statických kontaktních úhlů smáčení
Surface Energy Evaluation System	Měření závislosti statického kontaktního úhlu na čase

7 MĚŘÍCÍ METODY

7.1 Surface energy evaluation system (See systém)

Tento systém umožňuje měření statických kontaktních úhlů smáčení a následné vyhodnocení volné povrchové energie a jejích součástí. Zejména polarita povrchu je důležitá, protože řídí chování papíru při kontaktu s jinou fází jako tiskařský inkoust, smáčecí roztoky, polymerní filmy apod. Dále je možné See systém využít pro nasnímání časového vývoje kapky, což je vhodné pro zjištění rychlosti nasákání papíru, zda je hydrofobní či hydrofilní, protože právě hydrofilita je nezbytnou vlastností papíru, který má být použit pro ofsetový tisk.

7.1.1 Princip měření (Metoda sedící kapky)

Měření probíhá tak, že se kapka testovací kapaliny mikropipetou umístí na povrch pevné látky (vzorek) a zobrazí se pomocí barevné CCD kamery (viz Obr.6). Pomocí See softwaru se povrchu kapky přiřadí body tak, aby co nejlépe vystihovaly její tvar a vyznačí se také rozhraní mezi kapalinou a pevnou látkou. Metodou nejmenších čtverců je bodům přiřazena kružnice, která by se měla co nejvíce blížit tvaru kapky. Kontaktní úhel smáčení je poté vyhodnocen jako tangenta oblouku, který tvoří povrch kapky, resp. kružnice, s rozhraním mezi pevnou látkou a kapalinou. Kapka by měla být co nejmenší, řádově v μl , aby bylo působení gravitační síly, které způsobuje deformaci kapky, co nejmenší. Malé kapky svým tvarem lépe odpovídají kružnici a vyhodnocení je tedy přesnější. Tímto způsobem se naměří kontaktní úhly pro různé kapaliny. Dále See software umožňuje výpočet průměrných kontaktních úhlů a povrchové energie na základě nejčastěji užívaných modelů (viz 1.2.5. Výpočet povrchové energie pevných látek), včetně chyb měření.

Testovací kapaliny musí splňovat několik podmínek. Nesmí reagovat s testovaným povrchem. Kapaliny by měly mít dobře definovanou a stabilní povrchovou energii, která musí být vyšší než povrchová energie testovaného povrchu. Nesmí být toxické.



Obr. 6. Surface energy evaluation systém [23]

7.1.2 Chyby měření

Existuje několik důležitých parametrů, které mohou ovlivnit výsledky měření: teplota, objem kapky, hustota kapaliny, kvalita povrchu vzorku, příprava vzorku, způsob umístění kapky na vzorek, okolí kapky, čas ustanovení termodynamické rovnováhy, vypařování kapaliny, absorpce a adsorpce plynů, částečně rozpustné povrchy apod. Pro získání reprodukovatelných kontaktních úhlů je nezbytné definovat a dodržovat standartní podmínky měření.

Experimentální chyby, které ovlivňují měření kontaktních úhlů mohou být rozděleny do dvou skupin:

- a) *chyby náhodné*, které jsou mírou přesnosti měření. Mohou vznikat v důsledku nepřesného umístění kapky, nepřesného nařizování povrchu kapky pomocí bodů, nehomogenita povrchu vzorku.
- b) *chyby systematické*, které mohou být způsobeny například různým časovým intervalem mezi umístěním kapky a jejím měřením. Pokud bude kapka měřena před dosažením TD rovnováhy, hodnota kontaktního úhlu bude trvale vyšší než hodnota při ustanovení TD rovnováhy. Pokud bude měření provedeno příliš pozdě, může dojít ke změně kapky v důsledku vypařování nebo nasákání a hodnota zjištěného kontaktního úhlu bude naopak nižší. Další systematické chyby mohou být způsobeny velikostí kapky, nehomogenitou materiálu, nečistotami v kapalině, reakcí kapaliny se vzorkem apod. [10,23]

7.2 Tensiometer Krüss K12

7.2.1 Wihelmyho metoda

Obecně je Wilhelmyho metoda založena na měření síly (resp. hmotnosti), působící na těleso, které je ponořováno do kapaliny, v závislosti na hloubce ponoření (resp. pozici).

Tato metoda může být využita pro měření povrchového napětí kapalin. V tom případě bude testovacím tělesem plátek s přesně definovanými rozměry resp. přesně definovaným smáčeným obvodem vzorku L , vyrobený z platiny a se zdrsňeným povrchem, což zajišťuje

dokonalé smáčení všemi kapalinami. Experiment probíhá tak, že se vyžíhaný platinový plátek ponoří do kapaliny do určité hloubky a potom se zvedne tak, že jeho dolní okraj je v rovině s hladinou měřené kapaliny. Kapalina smáčející povrch působí na plíšek silou, která se zaznamenává.

Dále je možné touto metodou měřit dynamické kontaktní úhly smáčení pevných látek, zejména neporézních. V tom případě bude místo platinového plátku ponořován testovaný vzorek do kapaliny se známou hodnotou povrchového napětí a jednotlivých složek povrchového napětí, resp. energie.

Při měření porézních a nasákavých materiálů, v našem případě papíru, nastává problém s pronikáním testovací kapaliny do pórů testovaného tělesa, což způsobuje chybu měření, kterou je možno pouze obtížně nebo vůbec korigovat. Tento problém však může být odstraněn, pokud budou pro měření použity kapaliny, které mají s daným vzorkem kontaktní úhel smáčení větší než 90° , což je kritický úhel pro samovolné pronikání kapaliny do pórů pevné látky. I když takové situace jsou spíše výjimkou. Většinou se zajímáme o smáčení porézních látek kapalinami, které spontánně pronikají do pevné látky.

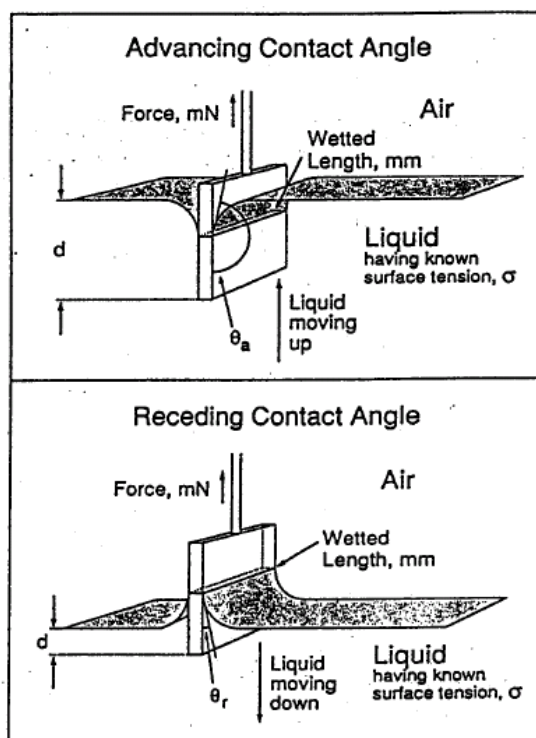
Pro měření kontaktních úhlů smáčení musíme znát přesné rozměry vzorku resp. jeho smáčený obvod. Pokud jej nemůžeme zjistit prostým měřením rozměrů např. z důvodu komplikované geometrie vzorku nebo kvůli velikosti, například u vláken, můžeme tento smáčený obvod získat použitím metody „wetted length“. Toto měření je také založeno na Wilhelmyho metodě a provádí se použitím absolutně smáčivé kapaliny ($\theta = 0^\circ$), nejběžněji hexan. Výsledkem měření je pak přímo smáčený obvod L (wetted length), který použijeme při následném měření kontaktních úhlů smáčení.

Jak již bylo řečeno, měření kontaktních úhlů smáčení pevných látek probíhá tak, že se měří síla působící na vzorek během ponoření a vynoření vzorku z kapaliny o přesně definovaném povrchovém napětí. Kontaktní úhly jsou vypočteny pomocí Wilhelmyho rovnice:

$$\cos \theta = \frac{F - F_b}{L \cdot \sigma}, \quad (37)$$

kde θ = kontaktní úhel, L = smáčený obvod vzorku, σ = povrchové napětí kapaliny, F = tíhová síla působící na vzorek v jakémkoliv okamžiku během měření, F_b = vztlačková síla působící na vzorek při ponoření. Celková síla působící na vzorek během experimentu se nazývá Wilhelmyho síla a platí $F_w = F - F_b$.

Z hodnot naměřených při ponoření vzorku dostáváme postupující (advancing) k.ú.s. θ_a a při vynoření získáme ustupující (receding) k.ú.s. θ_r . Dále je možné tyto úhly využít pro výpočet povrchové energie vzorků. [13,24-28]



Obr. 7. Postupující (advancing) a ustupující (receding) kontaktní úhel smáčení [26]

7.2.2 Washburnova metoda

Další metodou, kterou je možno využít pro charakterizaci adsorpce kapalin porézními a savými materiály, jako je například papír, je Washburnova metoda. Obecně je pronikavost kapaliny porézním materiálem závislá na dvou hlavních vlastnostech systému: na geometrii (kapilaritě nebo také porozitě) a na energii resp. kontaktním úhlu smáčení.

Washburnova teorie říká, že pokud je porézní látka v kontaktu s kapalinou tak, že není ponořená, ale pouze se dotýká povrchu kapaliny, potom vztlínání kapaliny póry pevné látky vlivem kapilárního děje se bude řídit následující rovnicí:

$$t = A.m^2, \quad (38)$$

kde t = čas uplynulý od okamžiku, kdy byla pevná látka a kapalina uvedeny do kontaktu, m = hmotnost nasáknuté kapaliny. A je konstanta závislá na vlastnostech dané kapaliny a pevné látky a je dána následující rovnicí:

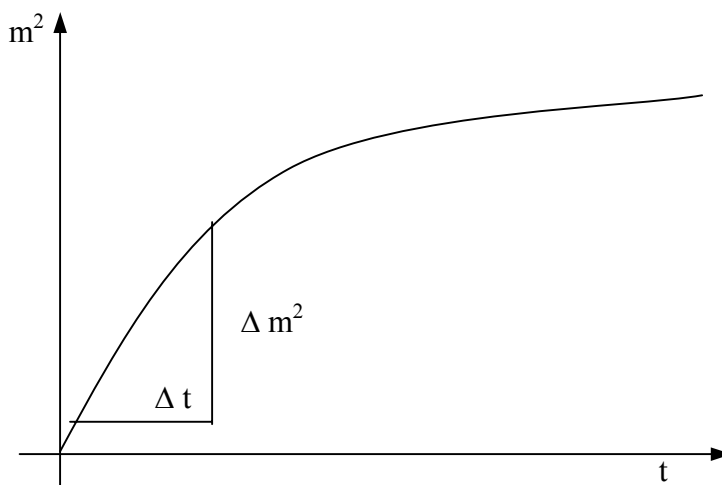
$$A = \frac{\eta}{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}, \quad (39)$$

kde η = viskozita kapaliny, ρ = hustota kapaliny, σ = povrchové napětí kapaliny, θ = kontaktní úhel smáčení mezi kapalinou a pevnou látkou a c je materiálová konstanta, která závisí na porézní struktuře pevné látky.

Výsledkem měření je závislost m^2 vs. t , která tvoří typickou esovitou křivku. Její průběh popisuje rovnice, kterou získáme spojením rovnice (38) a (39):

$$m^2 = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\eta} \cdot t \quad (40)$$

Pro výpočet je poté použita směrnice vybrané lineární části této závislosti.



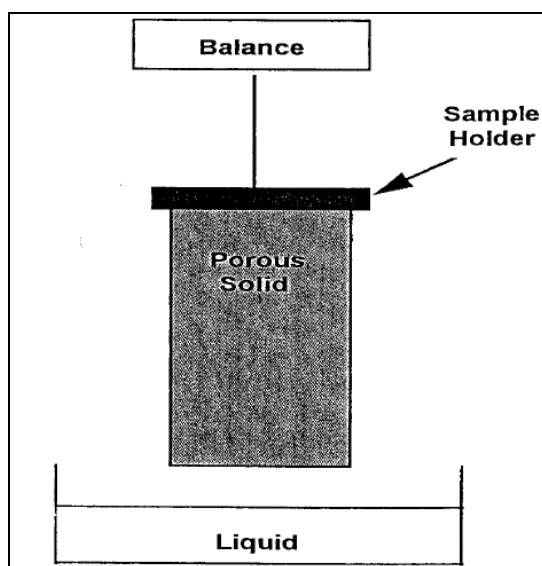
Obr. 8. Určení směrnice lineární části křivky

Z rovnice (40) vyplývá, že pokud budeme měřit závislost hmotnosti na čase, pak dostaneme dvě neznámé, a to kontaktní úhel θ a kapilární konstantu c . Pro získání k.ú. je tedy nutné nejdříve experimentálně zjistit konstantu c . Nejjednodušší je použití kapaliny, která má kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$. Nejčastěji se používá hexan, protože má při pokojové teplotě nízké povrchové napětí (18,4 mN/m). Předpokládá se tedy, že bude dokonale

smáčet každou pevnou látku. Navíc tímto měřením získáme také rychlost vztlínání kapaliny pevnou látkou. Teoreticky je materiálová konstanta pevných látek dána rovnicí:

$$c = \frac{1}{2} \pi^2 \cdot r^5 \cdot n_k^2, \quad (41)$$

kde r = průměrný poloměr kapilár porézní látky a n_k = počet kapilár. Z této rovnice vyplývá, že c -konstanty dvou kusů stejného porézního materiálu budou stejné pouze v případě, pokud budou mít stejné rozměry, tedy stejný počet kapilár nebo pórů. Pokud tedy chceme hodnoty kap. konst. využít pro posouzení a srovnání struktury různých porézních materiálů, je nutné zachovávat stejné rozměry testovaných vzorků. Rozměry vzorků však nebudou ovlivňovat kontaktní úhel smáčení. V tomto smyslu jsou kontaktní úhel a kapilární konstanta nezávislé. [13, 24-28]



Obr. 9. Použití Washburnovy metody pro pevnou porézní látku [26]

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Povrchové napětí testovacích kapalin

Tab. 4. Tabelované a naměřené hodnoty povrchového napětí testovacích kapalin

Kapalina	Tabelovaná hodnota $\gamma_{\text{Celk.}} [\text{mN/m}]$	Naměřená hodnota $\gamma_{\text{Celk.}} [\text{mN/m}]$
n - hexan	18,4	18,2
ethanol	22,1	23,1
benzen	28,4	28,4
α - brom naftalen	44,6	41,7
ethylen glykol	48,0	45,4
glycerol	64,0	64,8
voda	72,8	60,3

Pro výpočet byly použity hodnoty fyzikálních vlastností kapalin, které udávaly databáze See systému a tensiometru Krüss K12. Hodnoty povrchového napětí kapalin získané měřením přibližně odpovídají hodnotám uvedeným v použitých databázích. Pouze u destilované vody je naměřená hodnota trochu nižší. Všechna měření byla provedena při pokojové teplotě $T \approx 22^\circ\text{C}$.

8.2 Statické kontaktní úhly smáčení

V tabulkách 5 – 9 jsou uvedeny hodnoty statických kontaktních úhlů smáčení pro jednotlivé vzorky naměřeny pomocí See systému. Pro měření byly použity tři kapaliny: destilovaná voda, ethylen glycol a glycerol. Pro každou kapalinu a vzorek bylo vždy vykonáno 10 měření s 10 různými kapkami o velikosti 15 μl . Z těchto měření byly vypočteny průměrné hodnoty kontaktních úhlů θ_s , které byly dále použity pro výpočet povrchové energie vzorků a jejích složek. V tabulce 10 je uveden přehled průměrných kontaktních úhlů jednotlivých vzorků.

Tab. 5. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ekokarton

Číslo pokusu	Kontaktní úhel smáčení různých kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
1	108,09	72,06	11,13
2	109,76	73,56	110,25
3	107,13	73,66	110,11
4	109,91	72,51	110,80
5	108,96	72,66	111,96
6	108,78	74,40	110,54
7	107,33	73,44	110,59
8	109,81	74,29	110,04
9	110,86	72,44	109,59
10	109,93	74,15	109,13
Průměrný θ_s [°]	109,06 ± 1,61	73,32 ± 1,11	110,41 ± 1,04

Tab. 6. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ofsetový papír

Číslo pokusu	Kontaktní úhel smáčení různých kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
1	107,67	85,74	113,84
2	108,33	83,59	112,80
3	107,93	84,74	114,51
4	107,54	85,81	112,62
5	106,14	83,43	113,17
6	105,18	85,50	114,63
7	106,66	86,83	112,29
8	107,00	82,86	111,74
9	106,46	85,15	114,09
10	106,47	82,08	115,62
Průměrný θ_s [°]	106,94 ± 1,24	84,57 ± 1,98	113,53 ± 1,59

Tab. 7. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Balicí papír

Číslo pokusu	Kontaktní úhel smáčení různých kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
1	107,55	66,30	107,43
2	107,05	69,25	108,26
3	109,02	66,30	104,27
4	107,65	70,15	106,80
5	107,93	66,19	106,66
6	107,86	68,02	106,03
7	107,03	68,66	108,30
8	109,00	70,18	108,50
9	109,72	70,65	107,83
10	108,92	66,54	108,72
Průměrný θ_s [°]	108,17 ± 1,21	68,22 ± 2,36	107,28 ± 1,81

Tab. 8. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ekopapír

Číslo pokusu	Kontaktní úhel smáčení různých kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
1	114,32	79,36	111,89
2	113,82	81,37	111,93
3	112,67	79,40	110,26
4	114,23	80,99	113,24
5	111,75	79,59	110,30
6	112,03	78,43	112,82
7	111,74	78,38	113,60
8	111,93	79,17	114,25
9	111,72	78,45	110,57
10	113,79	80,52	110,37
Průměrný θ_s [°]	112,80 ± 1,46	79,57 ± 1,41	111,92 ± 1,97

Tab. 9. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Snímací papír

Číslo pokusu	Kontaktní úhel smáčení různých kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
1	84,49	45,85	82,44
2	84,04	44,37	82,50
3	82,47	43,34	81,64
4	84,07	45,92	82,01
5	83,03	42,48	83,41
6	81,46	44,12	86,71
7	86,54	41,38	80,23
8	85,36	40,96	82,42
9	84,23	43,72	84,97
10	82,73	40,65	85,66
Průměrný θ_s [°]	83,84 ± 1,94	43,28 ± 2,48	83,20 ± 2,62

Tab. 10. Průměrné statické kontaktní úhly smáčení pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Průměrný kontaktní úhel smáčení kapalin θ_s [°]		
	Voda	Ethylen glykol	Glycerol
Ekopapír	112,80 ± 1,46	79,57 ± 1,41	111,92 ± 1,97
Ofsetový papír	106,94 ± 1,24	84,57 ± 1,98	113,53 ± 1,59
Balící papír	108,17 ± 1,21	68,22 ± 2,36	107,28 ± 1,81
Ekokarton	109,06 ± 1,61	73,32 ± 1,11	110,41 ± 1,04
Snímací papír	83,84 ± 1,94	43,28 ± 2,48	83,20 ± 2,62

Z tabulky 10 vyplývá, že k.ú.s. Snímacího papíru jsou mnohem nižší než u ostatních vzorků, což znamená, že bude mít nejvyšší hodnotu povrchové energie. Kontaktní úhly ostatních vzorků se už tolik neliší. Velice podobné úhly poskytují kapaliny voda a glycerol, což je způsobeno tím, že mají podobné hodnoty povrchového napětí.

8.3 Povrchová energie papíru získaná ze statických k.ú.s.

Z průměrných hodnot statických kontaktních úhlů byla pomocí See softwaru vypočtena povrchová energie. Tento software poskytuje několik možných modelů pro výpočet povrchové energie a jejích složek, které vycházejí z běžně užívaných teorií (viz 1.2.5. Výpočet povrchové energie pevných látek). Modely jsou následující:

- Ward-Neumann
- Li-Neumann
- Wu-equation of state
- Owens-Wendt
- Owens-Wendt regression
- Wu-harmonic mean
- Acid-Base
- Zisman

V následujících tabulkách 11 - 30 naleznete hodnoty povrchových energií získané použitím všech modelů pro jednotlivé vzorky. Pro zjednodušení jsou kapaliny označeny čísly a to takto:

- 1) destilovaná voda
- 2) ethylen glykol
- 3) glycerol

V první tabulce jsou pro každý vzorek uvedeny vždy výsledky modelů založených na stavových rovnicích tj. modely Ward-Neumann, Li-Neumann a Wu-equation of state. Tyto modely poskytují hodnotu celkové povrchové energie, označenou γ a jejích směrodatných odchylek $S\gamma^-$ a $S\gamma^+$. Hodnoty se pro různé kapaliny liší, výslednou hodnotou jsou pak podle modelů Ward-Neumann a Li-Neumann průměrná hodnota získaná měřením s několika kapalinami a u modelu Wu-equation of state je to hodnota maximální.

Druhá tabulka uvádí pro každý vzorek výsledky získané modelem Owens-Wendt pro možné dvojice testovacích kapalin. Poslední řádek tabulky (označený R) udává výsledky modelu Owens-Wendt regression, který kombinuje všechny tři kapaliny. Tyto modely poskytují hodnoty celkové povrchové energie γ , hodnoty polární a disperzní složky γ^D a γ^P a jejich směrodatných odchylek.

Ve třetí tabulce naleznete výsledky získané modelem Wu-harmonic mean pro možné dvojice testovacích kapalin. Tento model opět poskytuje výpočet hodnoty celkové povrchové energie γ , hodnoty polární a disperzní složky γ^D a γ^P a jejich směrodatných odchylek.

Čtvrtá tabulka obsahuje vždy pro každý vzorek výsledky modelu Acid-Base, který kombinuje všechny tři kapaliny a výsledkem jsou hodnoty γ , γ^D , γ^P , γ^+ , γ^- a jejich směrodatných odchylek.

V tabulce 31 jsou uvedeny výsledky Zismanova modelu, tj. kritické povrchové napětí γ_{KRIT} , všech vzorků.

Tab. 11. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – stavové rovnice

kapalina	Použitý model					
	Ward-Neumann		Li-Neumann		Wu	
1)	$\gamma = 13,22$	$S\gamma^- = -0,91$	12,91	-0,94	8,26	-0,71
		$S\gamma^+ = +1,00$		+1,03		+0,80
2)	21,48	-0,53	21,68	-0,53	19,88	-0,56
		+0,62		+0,62		+0,65
3)	9,83	-0,65	9,80	-0,66	6,78	-0,52
		+0,55		+0,57		+0,45
výsledek	Mean:14,84	-0,41	Mean:14,79	-0,42	Max:19,88	-0,56
		+0,43		+0,44		+0,65

γ ...hodnota povrchové energie [mJ/m^2]

$S\gamma^-$, $S\gamma^+$...směrodatné odchylky

Tab. 12. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	39,91	-5,87	39,46	-5,46	0,45	-0,41
		+6,76		+5,95		+0,81
2)+3)	646,01	-96,51	368,97	-48,44	277,04	-48,07
		+123,81		+61,33		+62,48
1)+3)	8,89	-1,34	0,82	-0,80	8,07	-2,99
		+3,36		+1,65		+4,16
R	19,61	-54,17	19,44	-54,00	0,17	-4,38
		+54,17		+54,00		+4,38

Tab. 13. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	113,63	-5,20	90,20	-5,42	23,43	-0,22
		+5,55		+5,77		+0,21
1)+2)	9,74	-0,38	7,54	-0,21	2,20	-0,35
		+0,44		+0,22		+0,36
1)+3)	174,89	-13,46	157,70	-13,28	17,18	-0,18
		+14,24		+14,08		+0,16
2)+3)	-		-		-	

Tab. 14. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie

Povrchová energie									
γ		γ^D		γ^P		γ^+		γ^-	
184,70	-20,66	184,67	-23,43	0,03	-0,0	59,41	-10,54	0,0	-0,0
	+35,07		+28,94		+7,12		+13,70		+0,2

Tab. 15. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice

kapalina	Použitý model					
	Ward-Neumann		Li-Neumann		Wu	
1)	14,32	-0,73	14,05	-0,75	9,14	-0,59
		+0,94		+0,98		+0,78
2)	16,11	-1,02	16,30	-1,02	14,38	-1,01
		+1,15		+1,15		+1,16
3)	8,55	-0,81	8,49	-0,82	5,77	-0,62
		+0,72		+0,74		+0,57
výsledek	Mean:13,00	-0,50	Mean:12,94	-0,50	Max:14,38	-1,01
		+0,55		+0,56		+1,16

Tab. 16. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	18,04	-3,51 +4,79	17,23	-4,83 +5,45	0,81	-0,66 +1,33
2)+3)	365,17	-117,00 +159,18	217,00	-61,19 +80,75	148,17	-55,81 +78,44
1)+3)	14,31	-3,87 +6,88	0,06	-0,06 +1,12	14,25	-4,00 +5,76
R	10,04	-30,59 +30,59	6,86	-26,25 +26,25	3,18	-15,71 +15,71

Tab. 17. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	104,48	-3,82 +3,65	79,03	-4,35 +4,18	25,46	-0,52 +0,53
1)+2)	8,66	-0,44 +0,53	5,65	-0,45 +0,46	3,01	-0,32 +0,36
1)+3)	160,14	-10,93 +9,48	143,16	-10,75 +9,34	16,98	-0,18 +0,14
2)+3)	-		-		-	

Tab. 18. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie

Povrchová energie									
γ		γ^D		γ^P		γ^+		γ^-	
120,85	-30,17 +39,17	105,71	-28,52 +36,65	15,14	-5,38 +6,38	32,73	-12,23 +17,19	1,75	-1,05 +1,71

Tab. 19. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice

kapalina	Použitý model					
	Ward-Neumann		Li-Neumann		Wu	
1)	13,68	-0,79	13,38	-0,82	8,62	-0,63
		+0,60		+0,62		+0,48
2)	24,02	-1,22	24,21	-1,21	22,55	-1,29
		+1,02		+1,02		+1,09
3)	11,20	-0,64	11,19	-0,64	7,91	-0,53
		+1,39		+1,43		+1,18
výsledek	Mean:16,30	-0,53	Mean:16,26	-0,53	Max:22,55	-1,29
		+0,61		+0,62		+1,09

Tab. 20. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	49,34	-7,96	48,27	-7,23	1,07	-0,73
		+8,92		+7,69		+1,22
2)+3)	706,36	-221,16	405,77	-112,12	300,60	-109,04
		+157,17		+78,80		+78,37
1)+3)	8,65	-0,64	2,13	-1,35	6,52	-3,47
		+1,29		+4,10		+2,63
R	25,37	-62,96	25,37	-62,96	0,00	-0,75
		+62,96		+62,96		+0,75

Tab. 21. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	113,91	-4,13	91,24	-4,51	22,67	-0,29
		+5,57		+5,86		+0,38
1)+2)	10,46	-0,52	8,33	-0,39	2,13	-0,35
		+0,42		+0,31		+0,30
1)+3)	168,50	-7,73	151,40	-7,62	17,10	-0,11
		+11,42		+11,28		+0,14
2)+3)	-		-		-	

Tab. 22. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie

Povrchová energie									
γ		γ^D		γ^P		γ^+		γ^-	
211,66	-55,87	206,54	-51,06	5,12	-4,80	64,13	-23,45	0,1	-0,10
	+44,71		+37,38		+7,34		+16,86		+0,56

Tab. 23. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – stavové rovnice

kapalina	Použitý model					
	Ward-Neumann		Li-Neumann		Wu	
1)	1,37	-0,72	10,99	-0,74	6,83	-0,53
		+0,52		+0,54		+0,39
2)	18,45	-0,85	18,64	-0,85	16,74	-0,87
		+0,56		+0,57		+0,58
3)	9,20	-0,93	9,15	-0,95	6,28	-0,73
		+0,70		+0,71		+0,56
výsledek	Mean:13,00	-0,48	Mean:12,93	-0,49	Max:16,74	-0,87
		+0,35		+0,35		+0,58

Tab. 24. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	34,25	-5,36	33,79	-4,98	0,46	-0,37
		+5,55		+4,87		+0,68
2)+3)	473,99	-117,51	276,68	-60,35	197,31	-57,16
		+137,06		+67,98		+69,08
1)+3)	6,85	-0,47	1,72	-1,40	5,13	-2,27
		+1,54		+2,27		+2,95
R	18,08	-43,57	18,03	-43,52	0,05	-2,04
		+43,57		+43,52		+2,04

Tab. 25. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	119,96	-3,74	95,62	-4,07	24,35	-0,23
		+4,93		+5,16		+0,34
1)+2)	8,53	-0,38	6,65	-0,31	1,88	-0,29
		+0,27		+0,22		+0,25
1)+3)	206,45	-9,92	188,95	-9,83	17,51	-0,09
		+15,38		+15,26		+0,12
2)+3)	-		-		-	

Tab. 26. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie

Povrchová energie									
γ		γ^D		γ^P		γ^+		γ^-	
143,42	-28,56	142,04	-28,26	1,38	-1,29	42,22	-12,35	0,01	-0,01
	+35,46		+30,99		+4,80		+14,94		+0,23

Tab. 27. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice

kapalina	Použitý model					
	Ward-Neumann		Li-Neumann		Wu	
1)	28,23	-1,77	28,52	-1,82	22,31	-1,85
		+1,59		+1,63		+1,69
2)	36,35	-1,24	36,43	-1,22	35,83	-1,33
		+1,20		+1,18		+1,28
3)	24,05	-2,08	24,33	-2,11	20,01	-2,13
		+1,80		+1,82		+1,88
výsledek	Mean:29,54	-1,00	Mean:29,76	-1,02	Max:35,83	-1,33
		+8,89		+0,90		+1,28

Tab. 28. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	45,95	-6,35	44,28	-8,43	1,67	-1,32
		+8,51		+9,83		+2,09
2)+3)	449,06	-157,85	304,23	-89,72	144,83	-68,12
		+217,37		+116,77		+100,60
1)+3)	22,56	-1,99	4,70	-4,08	17,86	-8,07
		+6,56		+7,41		+10,63
R	30,75	-55,65	25,93	-52,04	4,82	-19,73
		+55,65		+52,04		+19,73

Tab. 29. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr

kapalina	Povrchová energie					
	γ		γ^D		γ^P	
1)+2)	66,83	-4,29	48,50	-3,67	18,33	-0,62
		+4,80		+4,73		+0,59
1)+2)	20,18	-1,50	13,70	-0,84	6,48	-0,74
		+1,57		+0,92		+0,65
2)+3)	205,88	-34,12	11,50	-0,36	194,38	-33,76
		+60,23		+0,38		+59,85
1)+3)	65,34	-9,54	52,93	-7,91	12,41	-1,63
		+8,71		+7,65		+1,06
1)+3)	36,47	-3,68	31,60	-1,99	4,86	-1,69
		+5,60		+3,41		+2,19

Tab. 30. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie

Povrchová energie									
γ		γ^D		γ^P		γ^+		γ^-	
186,80	-47,16	167,55	-43,70	19,25	-9,15	32,28	-15,16	2,87	-1,90
	+59,86		+55,32		+11,45		+22,30		+2,73

Tab. 31. Výsledky Zismanova modelu pro všechny vzorky

Vzorek	$\gamma_{KRIT} [mJ/m^2]$	b	correl
Ekokarton	19,08	0,03	0,93
Ofsetový papír	-7,21	0,02	0,84
Balící papír	24,71	0,03	0,94
Ekopapír	12,60	0,02	0,94
Snímací papír	35,97	0,03	0,94

Z naměřených výsledků vyplývá, že model Acid-Base neposkytuje věrohodné výsledky. Pro tento model je nezbytné, aby pro měření byla použita jedna nepolární a 2 polární kapaliny. Což v tomto případě splněno nebylo, protože nebyla k dispozici nepolární kapalina, se kterou by bylo možno naměřit statické kontaktní úhly smáčení. Navíc použité polární kapaliny musí mít větší rozdíl mezi poměrem kyselé a zásadité složky. Výhodnější by bylo použití většího množství kapalin a provedení multilineární regrese, která by mohla poskytovat lepší výsledky i pro systémy se špatně zvolenými testovacími kapalinami.

Model Wu-harmonic mean poskytuje dobré výsledky spíše pro výpočet povrchové energie polymerů a je tudíž v tomto případě také nevhodný.

Naproti tomu vidíme, že modely založené na stavové rovnici tj. Ward-Neumann, Li-Neumann a Wu-equation of state poskytují velmi podobné hodnoty u všech vzorků, ačkoliv jsou založeny na rozdílných přístupech a také podstatně závisí na parametrech použitých kapalin. Tyto výsledky tedy je možno považovat za věrohodné.

Hodnoty získané modelem Owens-Wendt se velice liší v závislosti na použitých kapalinách. Navíc kombinace kapalin 2) a 3) poskytuje u všech vzorků naprosto nereálné výsledky. Model Owens-Wendt regression však poskytuje relativně dobré výsledky, které jsou srovnatelné s výsledky modelů Ward-Neumann, Li-Neumann a Wu-equation of state. Je možné je tedy považovat za správné.

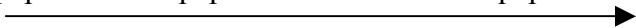
V následující tabulce 32 je uveden přehled hodnot povrchových energií všech vzorků pro vybrané modely: Ward-Neumann, Li-Neumann, Wu-equation of state a Owens-Wendt regression, jejichž výsledky je možné považovat za správné.

Tab. 32. Přehled získaných hodnot povrch. energií [mJ/m^2] pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Použitý model					
	Ward - Neumann	Li - Neumann	Wu – eq.of state	Owens-Wendt regression		
	γ_{CELK}	γ_{CELK}	γ_{CELK}	γ_{CELK}	γ^D	γ^P
Ekokarton	14,84	14,79	19,88	19,61	19,44	0,17
Ofsetový papír	13,00	12,94	14,38	10,04	6,86	3,18
Balící papír	16,30	16,26	22,55	25,37	25,37	0,00
Ekopapír	13,00	12,93	16,74	18,08	18,03	0,05
Snímací papír	29,54	29,76	35,83	30,75	25,93	4,82

Podle těchto výsledků je možné usuzovat, že se povrchová energie vzorků snižuje následujícím způsobem:

$$\text{Snímací papír} > \text{Balící papír} > \text{Ekokarton} > \text{Ekopapír} > \text{Ofsetový papír}$$



 Snižující se povrchová energie

Z těchto hodnot však není možné počítat průměrné hodnoty, které by bylo možno srovnávat, protože se jedná o výsledky různých metod, které mohou zahrnovat různé příspěvky mezimolekulárních sil. Pomocí modelu O/W regression jsme však získali i hodnot γ^P , ze které je možné dále vypočíst polaritu povrchu vzorků v % jako podíl polární složky povrchové energie a celkové povrchové energie vynásobený 100%. Výsledek je uveden v následující tabulce 33.

Tab. 33. Polarita povrchu vzorků získaná ze statických k.ú.s. a metody O/W reg.

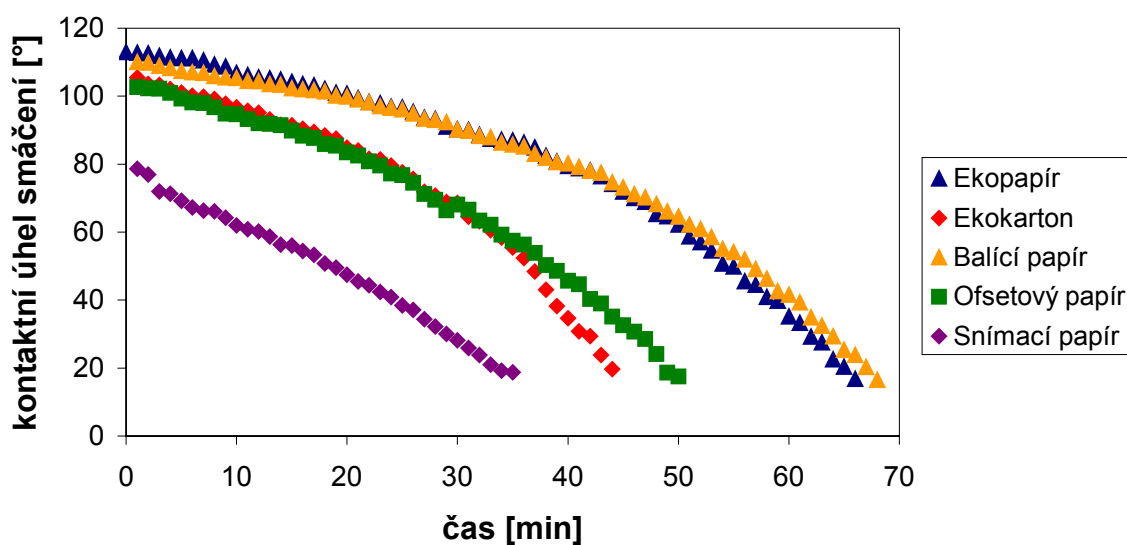
Vzorek	Polarita povrchu [%]
Ekokarton	0,9
Ofsetový papír	31,7
Balící papír	0,0
Ekopapír	0,3
Snímací papír	15,7

Z této tabulky vyplývá, že největší polaritu povrchu má Ofsetový papír, potom je Snímací papír, zatímco polarita povrchu ostatních vzorků je téměř nulová. Což zřejmě nelze považovat za správný výsledek.

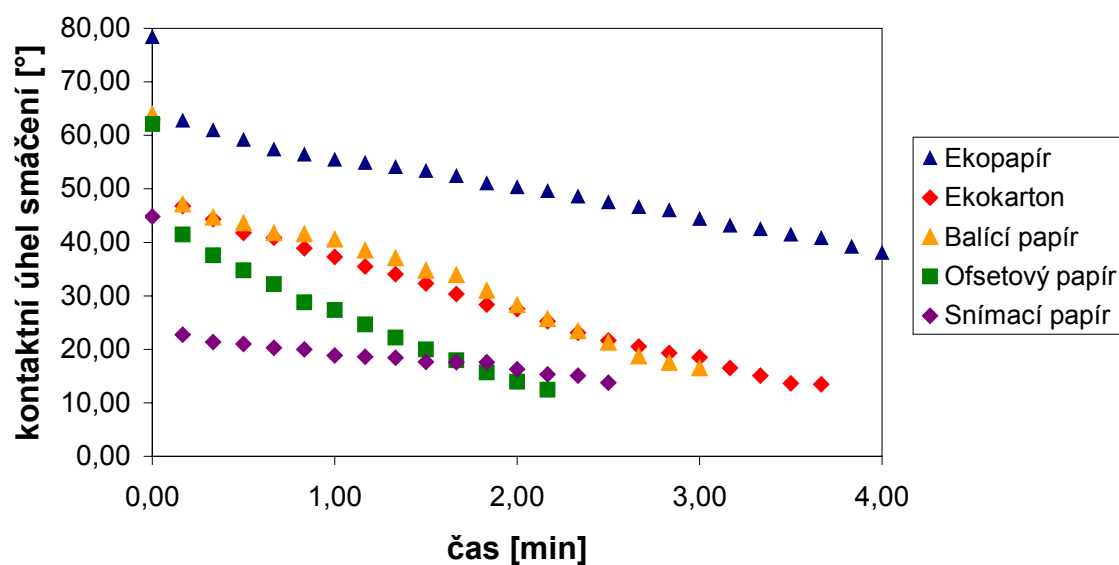
8.4 Časová závislost statických kontaktních úhlů smáčení

Pro měření časové závislosti k.ú.s. byly opět použity kapaliny: destilovaná voda, ethylen glykol a glycerol. Velikost kapek byla 15 μl . Časové intervaly, ve kterých byly kapky foceny se liší s ohledem na rychlost vsákání dané kapaliny do vzorkem. Pro destilovanou vodu byl zvolen interval 1 min, pro ethylen glykol 10 sek a pro glycerol 3 min pro všechny vzorky. Pouze v případě snímacího papíru a glycerolu byl zvolen interval 2 minuty.

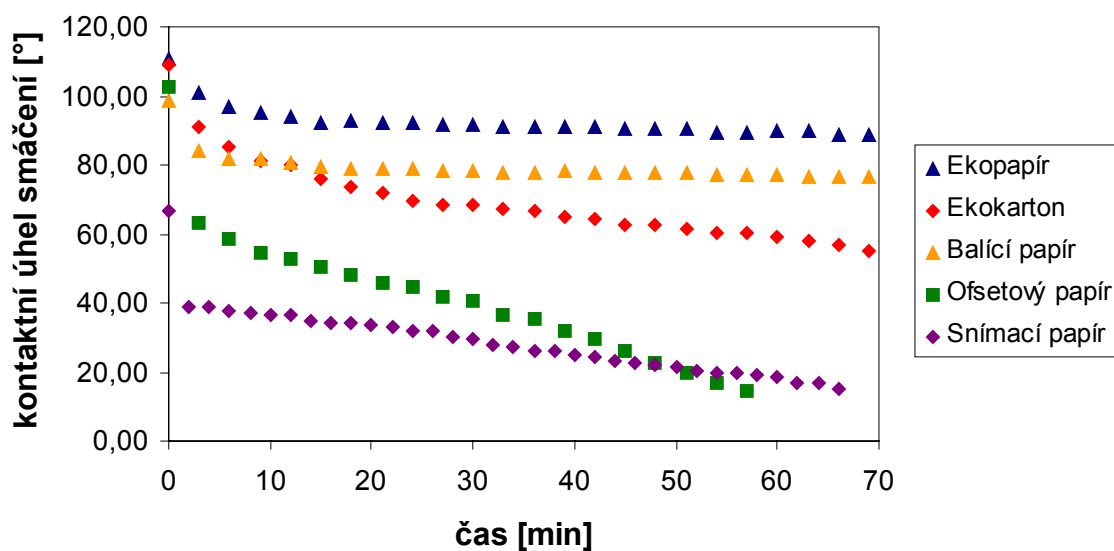
Naměřené hodnoty pro všechny vzorky a kapaliny jsou uvedeny v přílohách P1 - P15. Dále v přílohách P16 – P20 jsou uvedeny grafy závislostí kontaktních úhlů na čase pro jednotlivé vzorky. Na obr. 10 - 12 (viz níže) je grafické srovnání časového vývoje kapek všech vzorků pro dané kapaliny. V příloze P 26 a 27 je ukázka měření statických k.ú.s. pro Ekokarton a destilovanou vodu.



Obr. 10. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro destilovanou vodu



Obr. 11. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro ethylen glykol



Obr. 12. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro glycerol

Z obrázku 10 vyplývá, že kromě Snímacího papíru všechny vzorky vykazují podobnou závislost k.ú.s. při smáčení destilovanou vodou. Tato závislost může být rozdělena na dvě části. První částí bude počáteční oblast s pomalým poklesem. Po určitém čase nastává druhá část, kdy je možno sledovat již rychlý pokles k.ú.s. a tedy rychlé vpíjení destilované vody do papírů. Směrnice této části křivky, ve které nastává prudké snížení odolnosti vzorků vůči destilované vodě se přibližuje směrnici křivky Snímacího papíru, jehož závislost k.ú.s. na čase je lineární po celou dobu a pokles k.ú.s. je rychlý. Vzorky Ekokarton, Ekopapír, Ofsetový papír a Balící papír tedy obsahují látky (klíživá) popř. nátěry, které po jistou dobu zpomalují smáčení vodou. Po určitém čase však voda začne pronikat do objemu samotného papíru a závislost se rychle přiblíží závislosti Snímacího papíru, jehož smáčivé vlastnosti pravděpodobně vůbec nebyly upraveny.

Na obr. 11 je vidět, že závislosti k.ú.s. naměřené s ethylen glykolem jsou u všech vzorků víceméně lineární. Nerovnoměrnost průběhu těchto závislostí je způsobena tím, že vpíjení ethylen glykolu bylo velice rychlé a vyhodnocování k.ú.s. bylo tudíž obtížné.

Na obr. 12 jsou uvedeny závislosti k.ú.s. pro glycerol. Ekopapír a Balící papír vykazují podobnou závislost, kdy nastává nejdříve mírný pokles a potom se k.ú.s. už nemění nebo se mění jen velice pomalu. U Ekokartonu je na začátku rychlejší pokles a potom se závislost ustálí a klesá lineárně. Podobnou závislost jako Ekokarton má i Ofsetový papír, ale zde pokles probíhá mnohem rychleji, vůbec nejrychleji ze všech vzorků. U Snímacího papíru nejdříve nastane prudký pokles než se tvar kapky ustálí a potom je už závislost lineární a klesá zvolna. Smáčení vzorků glycerolem je zcela jistě ovlivněno také vysokou viskozitou této kapaliny.

Z těchto grafů je možno vysledovat, že nejvyšší odolnost proti smáčení mají Ekopapír a Balící papír. Větší smáčivost mají Ekokarton a Ofsetový papír a nejrychleji probíhá smáčení Snímacího papíru, z čehož vyplývá, že má nejvyšší povrchovou energii.

8.5 Dynamické kontaktní úhly smáčení

Pro měření dynamických k.ú.s. Wilhelmyho metodou byla nejdříve stanovena hodnota smáčeného obvodu vzorků L metodou „wetted length“. Testovací kapalinou byl hexan. Rozměry vzorků byly 2 x 2,5 cm. Pro každý vzorek byly provedeny 3 měření a dále byla použita jejich průměrná hodnota. Hodnoty L jsou uvedeny v následující tabulce 34.

Tab. 34. Stanovení smáčeného obvodu vzorků L („wetted length“)

Číslo pokusu	Obvod L pro jednotlivé vzorky [mm]				
	Ekopapír	Ofsetový p.	Balící p.	Ekokarton	Snímací p.
1	42,36	43,75	40,99	43,98	40,93
2	41,24	44,42	42,03	43,55	40,19
3	41,56	43,07	42,69	42,99	40,87
Průměr [mm]	41,72±0,47	43,75±0,55	41,91±0,70	43,51±0,41	40,67±0,34

Pro měření dynamických k.ú.s. byly použity kapaliny: destilovaná voda a glycerol, u kterých se předpokládá, že budou se vzorky poskytovat k.ú.s. větší než 90°, aby měření nebyla zatížena chybou spojenou se samovolným pronikáním kapalin do vzorků. Měří se křivka závislosti hmotnosti na pozici vzorku ze které získáme dynamické k.ú.s. Naměřené k.ú.s. a jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 35 a 36.

Tab. 35. Dynamické kontaktní úhly smáčení mezi vzorky a destilovanou vodou

Číslo pokusu	Dynamické kontaktní úhly smáčení θ [°]				
	Ekopapír	Ofsetový p.	Balící p.	Ekokarton	Snímací p.
1	103,7	100,4	112,5	104,7	81,9
2	107,5	99,5	109,5	98,6	80,6
3	96,5	100,3	104,5	97,8	83,0
Průměrný θ_a [°]	102,6 ± 4,6	100,1 ± 0,4	108,8 ± 3,3	100,4 ± 3,1	81,8 ± 1,0
1	67,2	52,3	58,1	56,0	24,3
2	68,2	49,9	58,3	56,5	22,7
3	68,0	51,2	61,8	57,4	23,9
Průměrný θ_r [°]	67,8 ± 0,4	51,1 ± 1,0	59,4 ± 1,7	56,6 ± 0,6	23,6 ± 0,7

θ_a ...postupující kontaktní úhel smáčení [°]

θ_r ...ustupující kontaktní úhel smáčení [°]

Tab. 36. Dynamické kontaktní úhly smáčení mezi vzorky a glycerolem

Číslo pokusu	Dynamické kontaktní úhly smáčení θ [°]				
	Ekopapír	Ofsetový p.	Balící p.	Ekokarton	Snímací p.
1	129,8	116,0	123,9	139,4	81,7
2	134,3	115,6	115,7	151,4	80,4
3	127,4	118,7	121,0	138,5	84,0
Průměrný θ_a [°]	130,5 ± 2,9	116,8 ± 1,4	120,2 ± 3,4	143,1 ± 5,9	82,0 ± 1,5
1	46,5	36,6	34,9	44,7	-
2	43,8	34,9	35,9	44,1	-
3	44,1	41,1	32,9	45,5	-
Průměrný θ_r [°]	44,8 ± 1,2	37,5 ± 2,6	34,6 ± 1,2	44,8 ± 0,6	-

U všech vzorků kromě Snímacího papíru byly postupující k.ú.s. získané touto metodou větší než 90°, takže by bylo možné je použít pro výpočet povrchové energie. U Snímacího papíru však opět, kvůli jeho vysoké povrchové energii, nastalo smáčení, ustupující k.ú.s. nebyly vůbec naměřeny a proto je tato metoda pro jeho měření nevhodná.

8.6 Adsorpce papíru

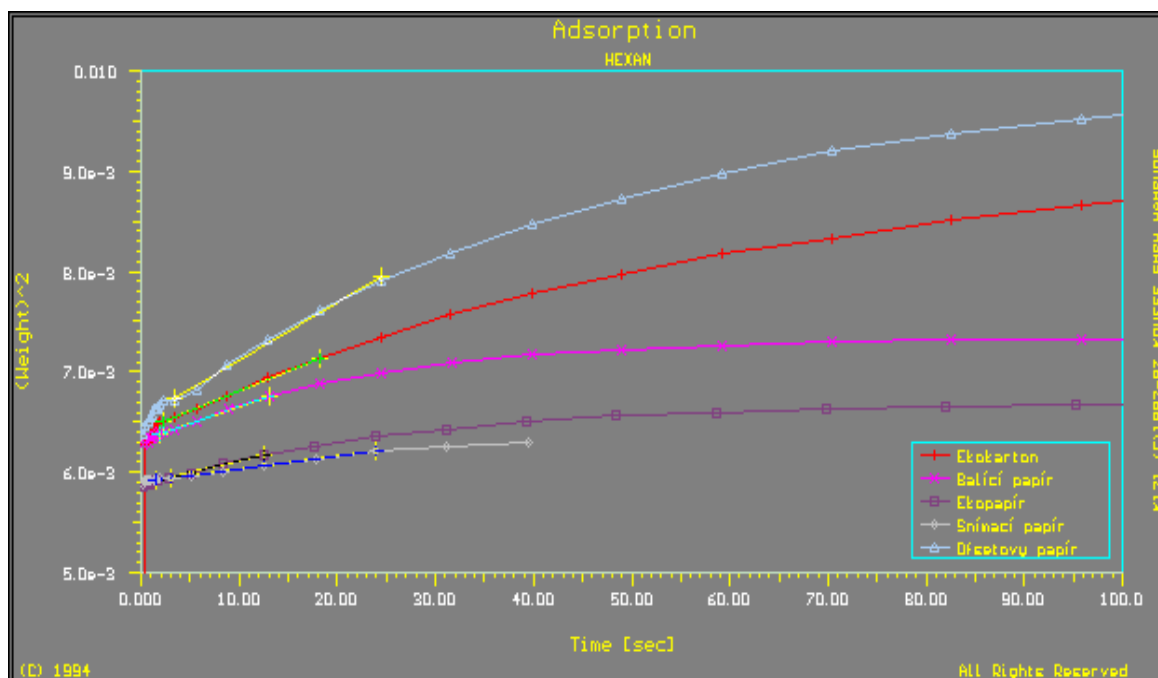
Pro posouzení adsorpce vzorků byla použita Washburnova metoda. Vzorky o velikosti 2 x 2,5 cm byly uchyceny v příslušném držáku. Před měřením adsorpce každého vzorku testovacími kapalinami byla nejdříve naměřena kapilární konstanta. Pro toto měření byla použita testovací kapalina hexan. Naměřené hodnoty kapilární konstanty pro jednotlivé vzorky naleznete v následující tabulce 37.

Tab. 37. Kapilární konstanty vzorků měřeny Washburnovou metodou

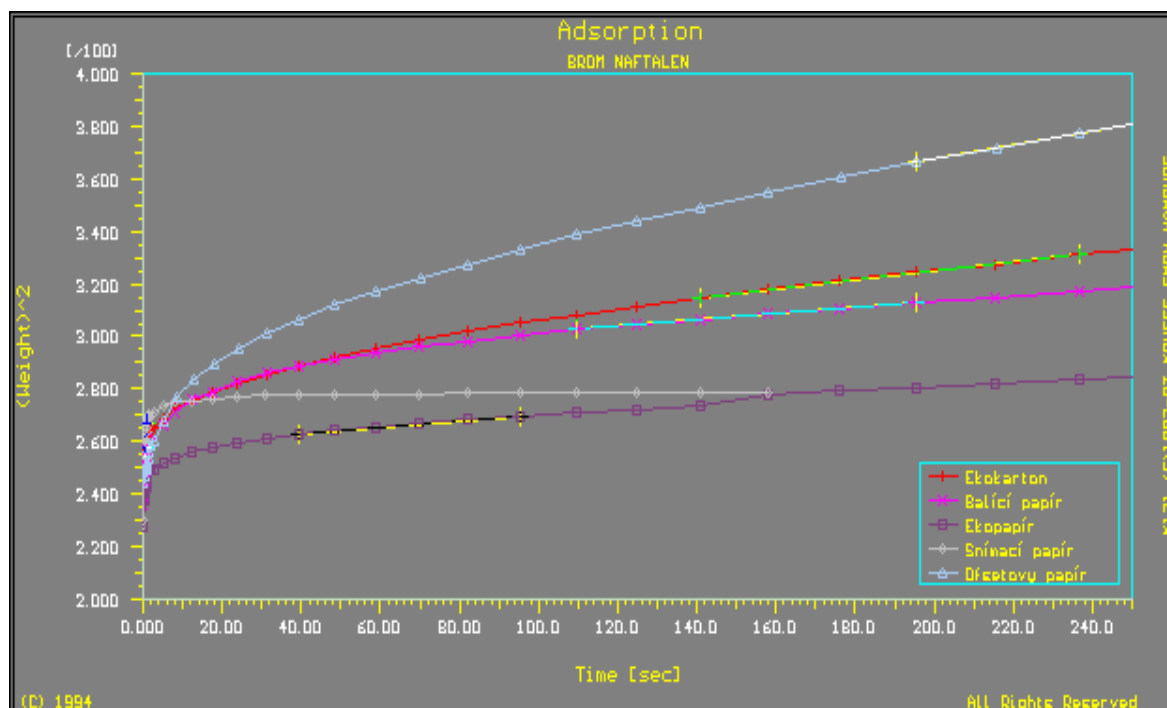
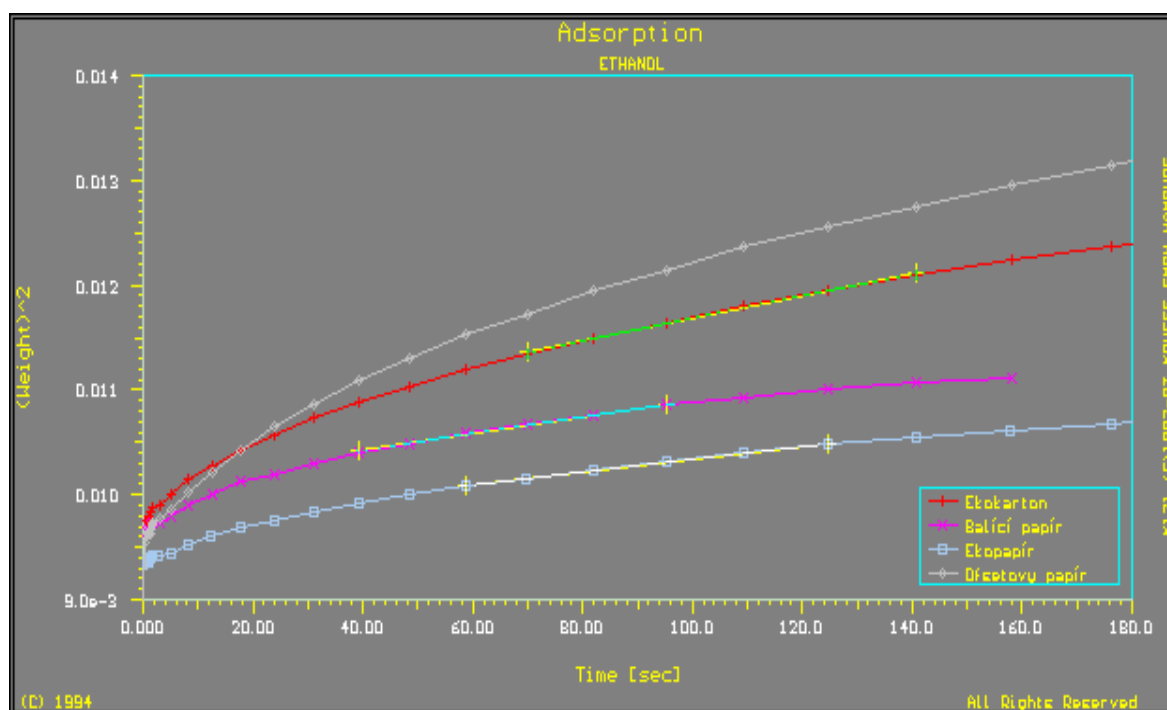
Vzorek	Kapilární konstanta c [$\cdot 10^{-7} \text{ cm}^5$]
Balící papír	19,1
Ekokarton	15,6
Ekopapír	8,4
Ofsetový papír	6,0
Snímací papír	5,3

Hodnota kapilární konstanty nám podává informaci o množství a velikosti kapilár, které obsahují pevné látky jako například práškové a pórovité materiály, textilie i papír aj. V tomto případě však vzorky nelze tímto způsobem srovnávat, protože se jedná o vzorky s různou plošnou hmotností resp. objemem. Tyto hodnoty však potřebujeme pro další měření.

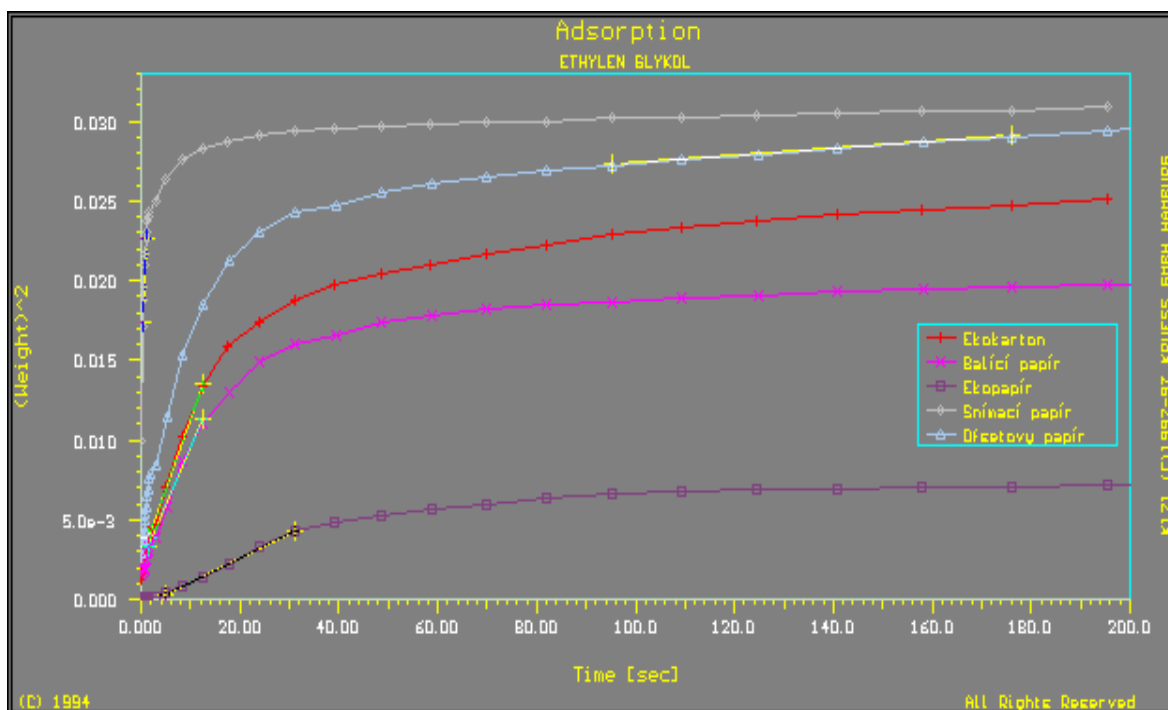
Po naměření kapilární konstanty byly místo hexanu do testovací nádoby postupně nality tyto kapaliny: α -brom naftalen, ethanol, ethylen glykol, benzen i destilovaná voda. Na každé měření byl použit nový vzorek. Touto adsorpční metodou byly získány závislosti hmotnosti vztlínající kapaliny vzorkem (resp. její druhé mocniny) na čase, ze kterých opět získáme pomocí Washburnovy rovnice hodnoty kontaktních úhlů smáčení. Tyto kontaktní úhly byly dále použity pro výpočet povrchové energie vzorků pomocí systému Krüss K121 (viz 4.7. Povrchové napětí papíru). Na následujících obrázcích 13 – 17 jsou uvedeny adsorpční křivky různých vzorků pro jednotlivé testovací kapaliny. V přílohách P 21 – P 25 jsou pro srovnání uvedeny adsorpční křivky jednotlivých vzorků pro různé testovací kapaliny.



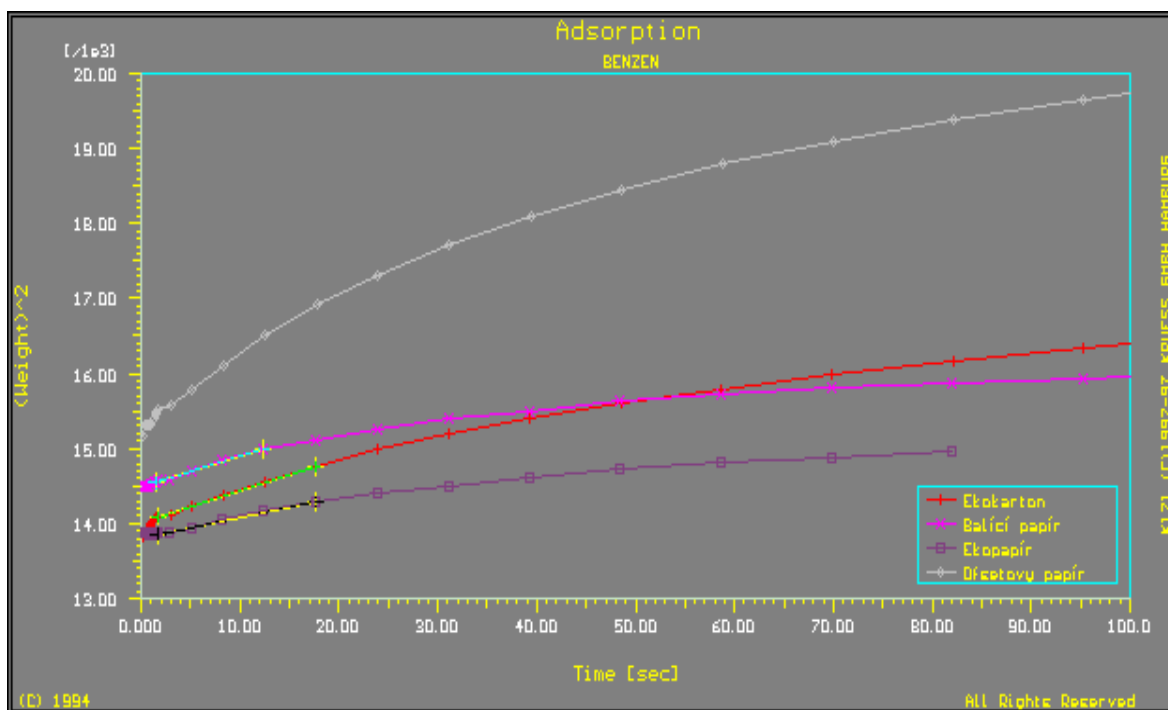
Obr. 13. Adsorpční metoda: vzorky vs. hexan

Obr. 14. Adsorpční metoda: vzorky vs. α -brom naftalen

Obr. 15. Adsorpční metoda: vzorky vs. ethanol



Obr. 16. Adsorpční metoda: vzorky vs. ethylen glykol



Obr. 17. Adsorpční metoda: vzorky vs. benzen

Z těchto adsorpčních křivek je vidět, že Ofsetový papír a Ekokarton mají velice podobný průběh adsorpčních závislostí. Křivky jsou samozřejmě navzájem posunuty,

protože každý vzorek má jinou plošnou hmotnost, resp. objem, a je tedy schopen pojmout jiné množství testovací kapaliny. Stejně tak podobné závislosti mají i Balící papír a Ekopapír. Dále je možno vysledovat, že u Balícího papíru a Ekopapíru nastane nasycení vzorku testovací kapalinou dříve než u Ekokartonu a Ofsetového papíru. Nejvyšší povrchová energie a také nejnižší plošná hmotnost Snímacího papíru způsobuje, že zde dochází k nasycení vzorku nejrychleji. Pokud v některých případech chybí adsorpční křivka Snímacího papíru, znamená to, že její naměření nebylo možné.

8.7 Povrchové napětí papíru

Kontaktní úhly smáčení, které byly získány Washburnovou adsorpční metodou, lze dále využít pro výpočet povrchové energie vzorků. Systém Krüss K121 umožňuje výpočet podle následujících metod:

- Wu
- Owens/Wendt
- Zisman

V následujících tabulkách 38 – 41 jsou uvedeny hodnoty povrchové energie vzorků v mN/m, vypočtené metodou Wu a Owens/Wendt (O/W). Zismanova metoda použita nebyla, protože poskytuje pouze hodnotu kritického povrchového napětí, která nemusí být totožná s celkovou povrchovou energií a je v našem případě irelevantní.

U různých vzorků byly použity různé testovací kapaliny, podle toho, které kapaliny poskytovaly měřitelné výsledky. Někde se vyskytuje i více měření se stejnými kapalinami. Tabulka pro Snímací papír zde chybí, protože se pro tento vzorek adsorpční metodou nepodařilo získat žádná data.

Metoda výpočtu povrchového napětí Wu byla použita pro dvojice testovacích kapalin. Hodnoty povrchové energie získané měřením s různými kapalinami se liší, protože se liší interakce, ke kterým dochází mezi vzorkem a danou kapalinou. Uspokojivý výsledek však může být získán vypočtením průměrné hodnoty povrchové energie z dvojic různých kapalin. Některé kombinace kapalin, zejména takové, jejichž k.ú.s. byly velice

podobné, poskytovaly nereálné výsledky. Tyto kombinace jsou označeny poznámkou * a nejsou zahrnuty do výpočtu průměrné hodnoty povrchové energie metodou Wu.

Metoda Owens/Wendt byla použita pro trojice testovacích kapalin, protože pouze kombinace většího množství kapalin poskytuje v tomto případě přijatelné výsledky.

V poslední tabulce 42 je pro srovnání uveden přehled průměrných hodnot povrchových energií získaných metodou Wu, dále výsledky metody O/W a polarita povrchu pro jednotlivé vzorky. Polarita povrchu byla vypočtena jako podíl polární složky povrchové energie a celkové povrchové energie získané metodou O/W.

Tab. 38. Povrchová energie Ekokartonu [mN/m] získaná z adsorpční metody

Testovací kapalina	K.ú.s. [°]	Metoda výpočtu	γ [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	Poznámka
Br-naftalen Benzen	56,5 37,9	Wu	24,2	24,2	-	
Br-naftalen Ethanol	56,5 57,3	Wu	16,6	16,6	-	*
Benzen Ethanol	37,9 57,3	Wu	29,1	29,1	-	
Br-naftalen Ethanol	24,8 53,2	Wu	40,7	40,7	-	jiné měření
Br-naftalen Benzen Ethanol	56,5 37,9 57,3	O/W	32,6	27,8	4,7	

*...toto měření nebylo zahrnuto do výpočtu průměrné celkové povrchové energie γ získané metodou Wu

„jiné měření“...další měření, které není zahrnuto do výpočtu pomocí O/W metody

Tab. 39. Povrchová energie Ofsetového papíru [mN/m] získaná z adsorpční metody

Testovací kapalina	K.ú.s. [°]	Metoda výpočtu	γ [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	Poznámka
--------------------	------------	----------------	-----------------	-------------------	-------------------	----------

Br-naftalen	50,7	Wu	28,9	28,9	-	
Ethanol	73,5					
Br-naftalen	50,7	Wu	28,9	28,9	-	
Benzen	82,4					
Ethanol	73,5	Wu	11,2	10,7	0,5	*
Benzen	82,4					
Br-naftalen	34,3	Wu	37,5	37,5	-	další měření
Ethanol	71,2					
Br-naftalen	49,5	Wu	31,3	31,3	-	další měření
Ethanol	59,5					
Br-naftalen	50,7	O/W	36,4	23,6	13,0	
Ethanol	73,5					
Benzen	82,4					

Tab. 40. Povrchová energie Balícího papíru [mN/m] získaná z adsorpční metody

Testovací kapalina	K.ú.s. [°]	Metoda výpočtu	γ [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	Poznámka
Br-naftalen	62,1	Wu	26,5	26,5	-	
Benzen	29,1					
Br-naftalen	62,1	Wu	15,7	15,7	-	*
Ethanol	60,2					
Benzen	29,1	Wu	30,1	30,1	-	
Ethanol	60,2					
Br-naftalen	81,9	Wu	9,2	9,2	-	* další měření
Ethanol	84,6					
Br-naftalen	62,1	O/W	29,9	26,5	3,5	
Benzen	29,1					
Ethanol	60,2					

Tab. 41. Povrchová energie Ekopapíru [mN/m] získaná z adsorpční metody

Testovací	K.ú.s.	Metoda	γ [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	Poznámka
-----------	--------	--------	-----------------	-------------------	-------------------	----------

kapalina	[°]	výpočtu				
Br-naftalen	31,7	Wu	38,4	38,4	-	
Ethanol	44,5					
Ethanol	44,5	Wu	24,9	8,9	16,0	*
Voda	89,0					
Br-naftalen	31,7	Wu	38,4	38,4	-	
Voda	89,0					
Br-naftalen	51,9	Wu	30,3	30,3	-	další měření
Benzen	23,1					
Br-naftalen	31,7	O/W	29,4	27,3	2,1	
Ethanol	44,5					
Voda	89,0					

Tab. 42. Přehled povrchové energie všech vzorků získaných adsorpční metodou

Vzorek	Průměrná hodnota γ podle metody Wu [mN/m]	O/W metoda			Polarita povrchu [%]
		γ [mN/m]	γ^D [mN/m]	γ^P [mN/m]	
Ekokarton	31,3	32,6	27,8	4,7	14,4
Ofsetový papír	31,7	36,4	23,6	13,0	35,7
Balící papír	28,3	29,9	26,5	3,5	11,7
Ekopapír	33,0	29,4	27,3	2,1	7,1
Snímací papír	Měření nebyla úspěšná				

Z tabulky 42 je vidět, že hodnoty povrchové energie získané z průměrných hodnot vypočtených metodou Wu se opět přibližují hodnotám celkové povrchové energie získané regresní metodou Owens/Wendt. Z výpočtů však byly vyloučeny takové kombinace kapalin (*), které poskytovaly podobné hodnoty k.ú.s. pro daný vzorek. Zdá se, že za nejvěrohodnější lze považovat výsledky O/W metody, z jejichž hodnot byla také vypočtena polarita povrchu vzorků. Hodnota polarity pro Ofsetový papír se blíží hodnotě polarity získané pomocí měření statických k.ú.s. a See systému. Ostatní hodnoty se liší. V tomto případě se však výsledky zdají věrohodnější než u měření statických k.ú.s.

U Snímacího papíru nebylo možno s danými testovacími kapalinami provést sérii adsorpčních měření, která by vedla ke zjištění povrchové energie. Povrchová energie (resp. napětí) kapalin ethylen glykol, benzen, ethanol a α -brom naftalen byla zřejmě příliš nízká v porovnání s povrchovou energií Snímacího papíru a výsledný k.ú.s. se blížil 0°. Zatímco u destilované vody a glycerolu sice docházelo k mírné adsorpci, ale naměřená křivka nebyla vhodná pro determinaci k.ú.s.

Ekokarton a Ofsetový papír mají podobné hodnoty celkové povrchové energie, mají podobný průběh adsorpční křivky a také podobnou závislost statických k.ú.s. na čase. To stejné platí i pro vzorky Balící papír a Ekopapír. Zatímco měřením Snímacího papíru bylo stejně jako u ostatních typů měření prokázáno, že má mnohem vyšší povrchovou energii než ostatní vzorky.

Podle výsledků adsorpční metody je možné usuzovat, že se povrchová energie vzorků snižuje tímto způsobem:

Snímací papír > Ofsetový papír > Ekokarton > Balící papír > Ekopapír
—————▶
Snižující se povrchová energie

Stejně je to i u polarity povrchu všech vzorků kromě Snímacího papíru, u kterého polarita povrchu nebyla zjištěna.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zvládnutí technik umožňujících charakterizaci smáčivých a sacích vlastností různých typů planárních soustav celulózy ve formě vzorku vybraných druhů papíru. Byly proměřeny kinetiky vsakování různých typů smáčecích kapalin; statické kontaktní úhly smáčení naměřené metodou sedící kapky, dynamické kontaktní úhly Wilhelmyho metodou. Jako doplněk byly provedeny adsorpční měření několika druhů kapalin. Z výše jmenovaných měření byly provedeny detailní výpočty jednotlivých příspěvků volné povrchové energie pro sledované typy papíru. Byly charakterizovány disperzní a polární komponenty za použití metod Owens-Wendt, Wu, Li-Neumann, Ward-Neumann a acido-bázické teorie. Na základě výše uvedených výpočtů byly sledované typy papíru charakterizovány jako smáčivé, nesmáčivé popř. méně smáčivé. Uvedené charakteristiky papíru budou sloužit jako výchozí parametry pro případné další technologické opracování například hydrofobizace, potisk, laminace, pokovení.

Bylo prokázáno, že nejvyšší povrchovou energii ze sledovaných vzorků má Snímací papír a je hydrofilní. Ostatní vzorky mohou být charakterizovány jako částečně smáčivé, mají spíše hydrofobní charakter, jejich povrchové vlastnosti byly na rozdíl od Snímacího papíru upraveny. Vzorky Ekokarton a Ofsetový papír vykazují podobné chování i podobné hodnoty povrchové energie, stejně tak jako Balící papír a Ekokarton.

RESUMÉ

The aim of the MSc. thesis was detail preparation and utilization of experimental techniques allowing characterization of the wetting and soaking properties of the different types of planar systems of cellulose in the form of the selected paper samples. There were measured kinetics of soaking of selected types of wetting liquids , static contact angles of wetting by means of sessile drop method, further more the dynamic contact angles of wetting were measured by means of Wilhelmy method. As an addition the adsorption measurements were performed with several selected wetting liquids. From the later mentioned measurements the detail calculations were performed of the individual components of the surface free energy for the selected paper samples. There were characterized disperse and polar components by means of Owens – Wendt, Wu, Li – Neumann, Ward – Neumann and acid base theories. On the bases of the later mentioned theoretical treatment the studied paper types were characterized as wettable, non-wettable or semi wettable. Obtained paper characteristics will be used as the starting parameters for the following technological treatment e.g. hydrophobization, printability, lamination, metalization.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SOUČEK, Milan. *Exkurze do papírny*. 1. vydání. Praha: STNL, n.p. 1963.
- [2] *Výroba papíru* [online]. [cit. 2004-11-12]. Dostupný z URL:
<http://www.botgarden.cz/papir/papir_vyroba.html>
- [3] *Kompass produkt index* [online]. [cit. 2005-04-07]. Dostupný z URL:
<<http://products.kompass.com/cs/prd.php>>
- [4] SOUČEK, Milan. *Zkušební metody v papírenském průmyslu*. 1. vydání. Praha: STNL, n.p. 1958.
- [5] KOČMAN, Jiří H. *Médium papír*. 2. vydání. Vysoké Učení Technické v Brně. 2004. ISBN 80-214-2626-8
- [6] *Papír a jeho použití* [online]. [cit. 2005-04-15]. Dostupný z URL:
<<http://www.antaliz.cz/print/display?page=template&idl1=5718&idl2=5960>>
- [7] *Nejlepší dostupné techniky v průmyslu papíru a celulózy* [online]. [cit. 2005-04-15]. Dostupný z URL: <<http://www.ippc.cz/soubory/papir/papir.html>>
- [8] WU, S. *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker, NY 1982. ISBN 0-82471533-0
- [9] HIEMENZ, P.C. *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, NY 1997. ISBN 0-8247-7476-0
- [10] BURŠÍKOVÁ, V., ŠTAHEL, P., NAVRÁTIL, Z., BURŠÍK, J., JANČA, J. *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. 1.vydání. Masarykova univerzita Brno. 2004. ISBN 80-210-3563-3
- [11] POUCHLÝ, J., VAVRUCH, L. *Fyzikální chemie koloidních soustav*. 1.vydání. Praha: STNL, n.p. 1960
- [12] VAN OSS, Carel J., CHAUDHURY, Manoj K., GOOD, Robert J. „Interfacial Lifshitz–van der Waals and polar Interactions in Macroscopic Systems“. *Chem. Rev.* 1988, 88, s. 927-941
- [13] *Processor Tensiometer K12 Manual*, Krüss, Hamburg.
- [14] HANSEN, Finn Knut. *The Measurement of surface energy of polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces*. Department of Chemistry University of

- Oslo. [online]. [cit. 2005-04-17]. Dostupné z URL:
<http://www.ramehart.com/goniometers/support/surface_energy_finn.pdf>
- [15] FOWKES, F.M. *Ind. Eng. Chem.* 56. 1964. 40.
- [16] CORRERIA, N.T., RAMOS, J.J.M, CALADO, J.C.G., SARAMOGO, J.V.
„Estimation of the Surface Pension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer“. *Journal of Colloid and Interface Science*. 189. 1997. s. 361-369.
- [17] OWENS, D.K., WENDT, R.D. *Journal Application Polymer Science*. 13. 1969. s. 1741
- [18] GIRIFALCO, L.A., GOOD, R.J. *Journal Physical Chemistry*. 61. 1957. s. 904.
- [19] GOOD, R.J. *Journal of Colloid and Interface Science*. 39. 1992. s. 398.
- [20] LI, D., NEUMANN, A.W. *Advance Colloid Interface Science*. 39. 1992. s. 299.
- [21] VAN OSS, C.J., CHAUDHURY, M.K., GOOD, R.J. *Advance Colloid Interface Science*. 28. 1987. 35.
- [22] PETRIE, E.M. *Handbook of Adhesives and sealants*. McGraw-Hill. 2000. ISBN 0-07-049888-1. [online]. [cit. 2004-11-12].
Dostupný z URL: <<http://www.knovel.com>>
- [23] *Surface energy evaluation system*. [online]. [cit. 2004-11-12]. Dostupný z URL:
<www.seesystems.wz.cz>
- [24] ZILLES, Jörg Ulrich. *Applications of Sessile-Drop and Pendant-Drop Techniques in Offset Printing Technology*. Application Note #207e. Krüss GmbH. 1998.
- [25] ZILLES, Jörg Ulrich. *Wettabilities and Surface Tensions of Different Paper Types*. Application Note #221. Krüss GmbH.
- [26] RULISON, Christopher. *Wettability Studies of Porous Solids Including Powders and Fibrous Materials*. Application Note #302. Kruss USA. 1996.
- [27] RULISON, Christopher. *Two-Component Surface Energy Characterization As a Predictor of Wettability and Dispersability*. Application Note #213. Kruss USA. 2000.
- [28] RULISON, Christopher. *Membrane Wettability (Studied Using the Kruss Processor Tensiometer K100)*. Application Note #205. Krüss USA. 2001.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

1	označení destilované vody pro výpočet povrchového napětí ze statických k.ú.s.
2	označení ethylen glykolu pro výpočet povrchového napětí ze statických k.ú.s.
3	označení glycerolu pro výpočet povrchového napětí ze statických k.ú.s.
A	konstanta závislá na vlastnostech kapaliny a pevné látky
b	konstanta charakteristická pro řadu použitých kapalin u Zismanovy metody
β	univerzální konstanta ($\beta = 0,0001247 \text{ m}^4\text{mJ}^{-2}$).
c, C	kapilární konstanta závislá na porézní struktuře pevné látky [cm^5]
correl	korelační koeficient
CV	chemické vlákniny
CMV	chemomechanické vlákniny
CTMV	chemotermomechanické vlákniny
Δ	přírůstek resp. změna
ECF	Elementar Chlorine Free
F	tíhová síla působící na vzorek v jakémkoliv okamžiku během měření [N]
F_b	vztlačková síla působící na vzorek při ponoření [N]
F_w	Wilhelmyho síla [N]
Φ	interakční parametr
γ	povrchové napětí [N/m], povrchová energie [J/m^2]
γ_1	povrchová energie látky 1 [J/m^2]
γ_c	funkce interakčního parametru a volné povrchové energie
γ_{celk}	celková povrchová energie (resp. napětí) [J/m^2 resp. N/m]
$\gamma_{c \text{ max}}$	maximální hodnota funkce γ_c
γ_{krit}	kritické povrchové napětí [N/m]

γ_L	viz γ_{LV}
γ_{Li}	povrchová energie (resp. napětí) i-té kapaliny [J/m^2 resp. N/m]
γ_{LV}	mezifázová energie mezi kapalnou a plynnou fází (také γ_L) [J/m^2]
γ_S	Viz γ_{SV}
γ_{SL}	mezifázová energie mezi pevnou látkou a kapalinou [J/m^2]
γ_{SV}	mezifázová energie mezi pevnou látkou a plynnou fází (také γ_S) [J/m^2]
γ^{ab}	složka povrchové energie způsobená interakcemi kyselina-zásada [J/m^2]
γ^{AB}	složka povrchové energie spojena s acido-bázickými interakcemi [J/m^2]
γ^d	složka povrchové energie způsobená disperzními (Londonovými) interakcemi, obecně disperzní složka [J/m^2]
γ^h	složka povrchové energie způsobená vodíkovými můstky [J/m^2]
γ^i	složka povrchové energie způsobená Debyeovými interakcemi [J/m^2]
γ^k	složka povrchové energie způsobená Keesomovými interakcemi [J/m^2]
γ^{LW}	složka povrchové energie způsobená Lifshitz – Van der Waalsovými silami
γ^n	složka povrchové energie způsobená nedisperzními interakcemi [J/m^2]
γ^p	obecně polární složka povrchové energie (napětí) [J/m^2 resp. N/m]
γ^+	složka povrchové energie způsobená elektron-donorovým příspěvkem [J/m^2]
γ^-	složka povrchové energie způsobená elektron-akceptorovým příspěvkem [J/m^2]
γ_L^d	disperzní složka povrchové energie (resp. napětí) kapaliny [J/m^2 resp. N/m]
γ_{Li}^d	disperzní složka povrchové energie (resp. napětí) i-té kapaliny [J/m^2 resp. N/m]
γ_L^p	polární složka povrchové energie (resp. napětí) kapaliny [J/m^2 resp. N/m]
γ_{Li}^{LW}	složka povrchové energie i-té kapaliny způsobená Lifshitz – Van der Waalsovými silami [J/m^2]
γ_{Li}^p	polární složka povrchové energie (res. napětí) i-té kapaliny

γ_{Li}^+	složka povrchové energie i-té kapaliny způsobená elektron-donorovým příspěvkem
γ_{Li}^-	složka povrchové energie i-té kapaliny způsobená elektron-akceptorovým příspěvkem
γ_S^d	disperzní složka povrchové energie (res. napětí) pevné látky
γ_S^p	polární složka povrchové energie (resp. napětí) pevné látky
η	viskozita kapaliny [Pa.s]
IČ	infračervený
kap.	kapilární
konst.	konstanta
k.ú.s.	kontaktní úhel smáčení
l	kapalina (liquid)
L	smáčený obvod [mm]
m	hmotnost [g]
MV	mechanické vlákny
n_k	počet kapilár
O/W	Owens/Wendt
povrch.	povrchový
θ	kontaktní úhel smáčení [°]
θ_a	postupující dynamický kontaktní úhel smáčení [°]
θ_i	kontaktní úhel smáčení naměřený pomocí i-té kapaliny [°]
θ_r	ustupující dynamický kontaktní úhel smáčení [°]
θ_s	statický kontaktní úhel smáčení [°]
r	průměrný poloměr kapilár porézní látky
R	označení výsledků modelu Owens-Wendt regression

reg.	regression = regrese
ρ	hustota kapaliny
$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$	hustota kapaliny při 25°C
s	pevná látka (solid)
S_e	rozestírací koeficient
$S_{\gamma-}$	záporná směrodatná odchylka γ
$S_{\gamma+}$	kladná směrodatná odchylka γ
σ	povrchové napětí kapaliny [N/m]
t	čas [s, min]
TCF	Total Chlorine Free
TD	termodynamický
TMV	termomechanické vlákny
v	plyn (gas)
W_1	kohezní energie látky 1
W_2	kohezní energie látky 2
W_{12}	mezifázová energie mezi látkami 1 a 2
W_a	energie adheze (práce adheze)
W_c	kohezní energie (práce koheze)
W_e	energie smáčení
W_{LL}	práce koheze kapaliny
W_{SS}	práce koheze pevné látky
*	toto měření nebylo zahrnuto do výpočtu průměrné celkové povrchové energie γ získané metodou Wu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Nerovnováha sil na rozhraní kapalina/plyn	22
Obr. 2. Kohezní energie (práce koheze).....	24
Obr. 3. Adhezní energie (práce adheze).....	24
Obr. 4. Síly působící na kapku kapaliny umístěné na pevný povrch.....	24
Obr. 5. Částečně smáčivý a nesmáčivý povrch	25
Obr. 6. Surface energy evaluation system	38
Obr. 7. Postupující (advancing) a ustupující (receding) kontaktní úhel smáčení [26]41	
Obr. 8. Určení směrnice lineární části křivky	42
Obr. 9. Použití Washburnovy metody pro pevnou porézní látku [26].....	43
Obr. 10. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro destilovanou vodu	58
Obr. 11. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro ethylen glykol.....	59
Obr. 12. Srovnání časových závislostí k.ú.s. vzorků pro glycerol	59
Obr. 13. Adsorpční metoda: vzorky vs. hexan	63
Obr. 14. Adsorpční metoda: vzorky vs. α -brom naftalen	64
Obr. 15. Adsorpční metoda: vzorky vs. ethanol.....	64
Obr. 16. Adsorpční metoda: vzorky vs. ethylen glykol	65
Obr. 17. Adsorpční metoda: vzorky vs. benzen	65

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Použité materiály – vzorky.....	36
Tab. 2. Vybrané fyzikální vlastnosti testovacích kapalin.....	36
Tab. 3. Přístroje a účel jejich použití	37
Tab. 4. Tabelované a naměřené hodnoty povrchového napětí testovacích kapalin ..	44
Tab. 5. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ekokarton	45
Tab. 6. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ofsetový papír	45
Tab. 7. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Balící papír.....	46
Tab. 8. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Ekopapír.....	46
Tab. 9. Naměřené statické kontaktní úhly smáčení pro Snímací papír.....	47
Tab. 10. Průměrné statické kontaktní úhly smáčení pro jednotlivé vzorky	47
Tab. 11. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – stavové rovnice	49
Tab. 12. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely	49
Tab. 13. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr	50
Tab. 14. Povrchová energie Ekokartonu [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie	50
Tab. 15. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice	50
Tab. 16. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely ...	51
Tab. 17. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr	51
Tab. 18. Povrchová energie Ofsetového papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie	51
Tab. 19. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice	51
Tab. 20. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely.....	52
Tab. 21. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr ...	52
Tab. 22. Povrchová energie Balícího papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie	52
Tab. 23. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – stavové rovnice	53
Tab. 24. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely.....	53
Tab. 25. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr.....	53
Tab. 26. Povrchová energie Ekopapíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie	54
Tab. 27. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – stavové rovnice	54
Tab. 28. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Owens-Wendt modely.....	54
Tab. 29. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Wu–harmonický průměr	55
Tab. 30. Povrchová energie Snímacího papíru [mJ/m^2] – Acido-bázická teorie	55
Tab. 31. Výsledky Zismanova modelu pro všechny vzorky.....	55
Tab. 32. Přehled získaných hodnot povrch. energií [mJ/m^2] pro jednotlivé vzorky .	57
Tab. 33. Polarita povrchu vzorků získaná ze statických k.ú.s. a metody O/W reg. ..	57
Tab. 34. Stanovení smáčeného obvodu vzorků L („wetted length“).....	61
Tab. 35. Dynamické kontaktní úhly smáčení mezi vzorky a destilovanou vodou	61
Tab. 36. Dynamické kontaktní úhly smáčení mezi vzorky a glycerolem.....	62
Tab. 37. Kapilární konstanty vzorků měřeny Washburnovou metodou.....	62
Tab. 38. Povrchová energie Ekokartonu [mN/m] získaná z adsorpční metody.....	67
Tab. 39. Povrchová energie Ofsetového papíru [mN/m] získaná z adsorpční metody	67
Tab. 40. Povrchová energie Balícího papíru [mN/m] získaná z adsorpční metody...	68
Tab. 41. Povrchová energie Ekopapíru [mN/m] získaná z adsorpční metody.....	68
Tab. 42. Přehled povrch. en. všech vzorků získaných adsorpční metodou	69

SEZNAM PŘÍLOH

P 1 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a destil. vodu	83
P 2 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a ethylen glykol.....	84
P 3 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a glycerol	85
P 4 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a destil. vodu	85
P 5 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a ethylen glykol.....	86
P 6 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a glycerol.....	86
P 7 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový papír a destil. vodu	87
P 8 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový papír a ethylen glykol.....	87
P 9 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový papír a glycerol	88
P 10 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a destil. vodu.....	88
P 11 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a ethylen glykol	89
P 12 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a glycerol.....	89
P 13 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Snímací papír a destil. vodu.....	91
P 14 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Snímací papír a ethylen glykol	91
P 15 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Snímací papír a glycerol.....	92
P 16 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ekopapír.....	92
P 17 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ekokarton	93
P 18 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ofsetový papír	93
P 19 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Balící papír.....	94
P 20 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Snímací papír.....	94
P 21 : Adsorpční metoda: Ekokarton vs. testovací kapaliny	95
P 22 : Adsorpční metoda: Ofsetový papír vs. testovací kapaliny	95
P 23 : Adsorpční metoda: Balící papír vs. testovací kapaliny	96
P 24 : Adsorpční metoda: Ekopapír vs. testovací kapaliny	96
P 25 : Adsorpční metoda: Snímací papír vs. testovací kapaliny	96
P 26 : Kapka destilované vody na Ekokartonu 1	97
P 27 : Kapka destilované vody na Ekokartonu 2	99

P 1 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a destil. vodu

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	112,91	23	97,90	46	69,98
1	112,72	24	96,87	47	68,87
2	112,56	25	96,66	48	65,24
3	111,84	26	95,36	49	64,60
4	111,31	27	93,58	50	62,12
5	111,10	28	93,28	51	58,70
6	111,11	29	91,02	52	56,98
7	110,50	30	90,23	53	54,50
8	109,22	31	90,01	54	50,64
9	108,71	32	88,57	55	49,79
10	106,78	33	87,44	56	45,51
11	106,12	34	87,10	57	44,44
12	105,53	35	86,93	58	40,91
13	105,25	36	86,30	59	39,74
14	104,80	37	84,85	60	35,16
15	104,19	38	82,39	61	33,25
16	103,51	39	80,75	62	29,19
17	103,14	40	79,39	63	27,49
18	102,11	41	78,70	64	22,52
19	100,93	42	78,04	65	20,34
20	100,68	43	76,42	66	16,79
21	99,35	44	74,16		
22	98,25	45	71,87		

P 2 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a ethylen glykol

čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	0,00	78,35	260	4,33	35,47
10	0,17	62,73	270	4,50	34,99
20	0,33	60,91	280	4,67	33,68
30	0,50	59,13	290	4,83	32,55
40	0,67	57,35	300	5,00	30,69
50	0,83	56,39	310	5,17	28,64
60	1,00	55,39	320	5,33	27,10
70	1,17	54,83	330	5,50	26,03
80	1,33	54,04	340	5,67	25,14
90	1,50	53,31	350	5,83	24,26
100	1,67	52,36	360	6,00	23,67
110	1,83	50,95	370	6,17	22,68
120	2,00	50,24	380	6,33	20,94
130	2,17	49,57	390	6,50	20,44
140	2,33	48,53	400	6,67	19,34
150	2,50	47,43	410	6,83	19,18
160	2,67	46,57	420	7,00	18,06
170	2,83	45,97	430	7,17	17,45
180	3,00	44,34	440	7,33	16,44
190	3,17	43,10	450	7,50	15,78
200	3,33	42,45	460	7,67	14,58
210	3,50	41,41	470	7,83	14,41
220	3,67	40,73	480	8,00	14,24
230	3,83	39,13	490	8,17	14,12
240	4,00	38,00	500	8,33	13,61
250	4,17	37,64	510	8,50	13,34

P 3 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekopapír a glycerol

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	110,53	42	90,88	84	87,83
3	100,61	45	90,51	87	88,50
6	96,89	48	90,15	90	88,17
9	95,02	51	90,36	93	88,38
12	94,01	54	89,50	96	88,40
15	92,40	57	89,47	99	88,36
18	92,88	60	89,61	102	88,70
21	91,98	63	89,73	105	88,19
24	92,04	66	88,82	108	87,68
27	91,71	69	88,98	111	88,30
30	91,47	72	88,59	114	87,90
33	90,77	75	88,45	117	87,99
36	90,95	78	88,72	120	87,75
39	90,73	81	89,05		

P 4 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a destil. vodu

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	105,46	15	90,39	30	64,52
1	103,61	16	89,47	31	63,20
2	103,32	17	88,45	32	60,61
3	102,13	18	87,53	33	58,42
4	101,11	19	84,83	34	55,48
5	100,16	20	83,98	35	52,39
6	99,86	21	81,57	36	48,41
7	99,18	22	81,39	37	43,00
8	97,80	23	79,62	38	38,20
9	96,72	24	77,63	39	34,69
10	95,71	25	75,64	40	30,83
11	95,09	26	71,87	41	29,39
12	93,20	27	70,75	42	23,80
13	91,58	28	68,84	43	19,67
14	91,49	29	68,54		

P 5 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a ethylen glykol

čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	0,00	63,06	120	2,00	27,54
10	0,17	46,78	130	2,17	25,23
20	0,33	44,31	140	2,33	23,12
30	0,50	41,77	150	2,50	21,67
40	0,67	40,86	160	2,67	20,50
50	0,83	38,87	170	2,83	19,31
60	1,00	37,29	180	3,00	18,51
70	1,17	35,51	190	3,17	16,52
80	1,33	34,04	200	3,33	15,08
90	1,50	32,29	210	3,50	13,66
100	1,67	30,35	220	3,67	13,44
110	1,83	28,37			

P 6 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ekokarton a glycerol

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	109,03	51	61,33	102	43,78
3	91,28	54	60,49	105	41,72
6	85,40	57	60,47	108	40,63
9	81,27	60	58,90	111	37,62
12	79,79	63	57,89	114	36,37
15	76,13	66	56,68	117	34,05
18	73,52	69	55,36	120	33,19
21	72,12	72	54,59	123	30,64
24	69,48	75	55,08	126	28,00
27	68,43	78	53,57	129	26,98
30	68,33	81	51,72	132	24,30
33	67,44	84	51,09	135	22,41
36	66,72	87	50,42	138	20,63
39	64,80	90	49,36	141	18,11
42	64,16	93	48,23	144	16,58
45	62,72	96	46,81	147	14,35
48	62,62	99	44,28		

P 7 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový papír a destil. vodu

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	102,66	17	85,86	34	57,41
1	102,31	18	85,39	35	56,30
2	102,24	19	83,45	36	53,88
3	100,93	20	82,47	37	50,29
4	99,28	21	80,84	38	48,64
5	98,11	22	79,60	39	45,71
6	97,99	23	77,24	40	44,67
7	96,72	24	76,74	41	40,32
8	94,83	25	74,50	42	38,99
9	94,70	26	71,20	43	35,17
10	93,26	27	69,48	44	32,63
11	92,07	28	66,41	45	30,66
12	91,79	29	68,12	46	28,53
13	91,50	30	66,60	47	24,08
14	89,86	31	63,41	48	18,61
15	88,38	32	62,16	49	17,48
16	87,66	33	59,27		

P 8 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový papír a ethylen glykol

Čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	0,00	62,13	70	1,17	24,65
10	0,17	41,49	80	1,33	22,22
20	0,33	37,55	90	1,50	19,99
30	0,50	34,75	100	1,67	17,96
40	0,67	32,19	110	1,83	15,69
50	0,83	28,79	120	2,00	13,93
60	1,00	27,34	130	2,17	12,47

**P 9 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Ofsetový
papír a glycerol**

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	102,67	30	40,50
3	63,44	33	36,74
6	58,34	36	35,26
9	54,55	39	31,64
12	52,83	42	29,33
15	50,69	45	25,99
18	48,32	48	22,66
21	45,95	51	19,87
24	44,60	54	17,00
27	41,74	57	14,51

P 10 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a destil. vodu

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
-----------	-------------	-----------	-------------	-----------	-------------

0	109,99	23	96,59	46	70,18
1	109,81	24	96,05	47	68,19
2	108,84	25	94,85	48	66,03
3	108,24	26	93,35	49	64,48
4	107,39	27	92,96	50	62,16
5	107,02	28	92,29	51	60,83
6	106,78	29	90,16	52	58,47
7	105,89	30	89,77	53	54,97
8	105,50	31	88,24	54	54,10
9	105,33	32	87,88	55	51,91
10	104,44	33	86,28	56	49,07
11	104,35	34	85,68	57	46,25
12	103,52	35	85,13	58	42,55
13	103,32	36	83,02	59	41,55
14	102,29	37	81,87	60	39,25
15	101,99	38	80,52	61	34,88
16	101,71	39	80,18	62	32,40
17	101,39	40	79,09	63	29,25
18	100,16	41	78,02	64	25,34
19	99,88	42	77,47	65	23,79
20	99,01	43	74,58	66	20,25
21	98,18	44	73,10	67	16,53
22	97,03	45	71,15		

P 11 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a ethylen glykol

čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	0,00	63,88	100	1,67	33,85
10	0,17	47,07	110	1,83	30,91
20	0,33	44,65	120	2,00	28,22
30	0,50	43,59	130	2,17	25,68
40	0,67	41,71	140	2,33	23,38
50	0,83	41,50	150	2,50	21,23
60	1,00	40,48	160	2,67	18,68
70	1,17	38,46	170	2,83	17,46
80	1,33	37,02	180	3,00	16,43
90	1,50	34,73			

P 12 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Balící papír a glycerol

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	98,69	66	76,73	132	73,59

3	84,13	69	76,62	135	73,57
6	81,89	72	76,22	138	73,46
9	81,45	75	76,11	141	73,41
12	80,37	78	76,11	144	72,96
15	79,56	81	76,06	147	72,65
18	78,99	84	75,88	150	72,59
21	78,97	87	75,59	153	72,25
24	78,76	90	75,48	156	71,78
27	78,44	93	75,29	159	71,36
30	78,22	96	75,30	162	71,30
33	77,87	99	75,27	165	70,69
36	77,77	102	75,12	168	69,72
39	77,98	105	75,15	171	69,41
42	77,78	108	75,03	174	68,99
45	77,66	111	74,75	177	68,17
48	77,49	114	74,33	180	66,99
51	77,42	117	74,03	183	66,73
54	77,01	120	74,04	186	65,88
57	76,91	123	73,62	189	65,69
60	76,87	126	73,78		
63	76,55	129	73,71		

**P 13 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Snímací
papír a destil. vodu**

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	78,69	18	49,54
1	77,00	19	47,43
2	71,98	20	45,50
3	71,27	21	44,39
4	69,19	22	42,34
5	67,22	23	40,85
6	66,29	24	38,44
7	66,09	25	37,08
8	64,27	26	34,40
9	62,02	27	32,18
10	60,81	28	30,04
11	60,20	29	28,17
12	58,68	30	25,90
13	56,28	31	23,83
14	56,07	32	21,03
15	54,48	33	19,20
16	53,34	34	18,70
17	50,75		

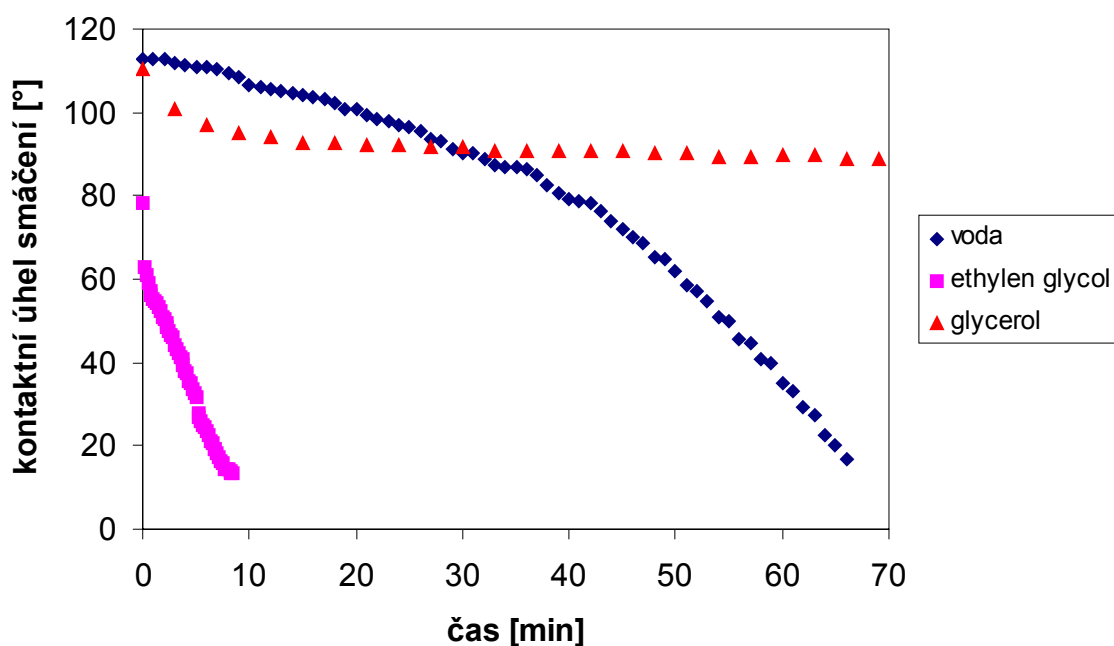
**P 14 : Časová závislost statických k.ú.s.
pro Snímací papír a ethylen glykol**

čas [s]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	0,00	44,79
10	0,17	22,76
20	0,33	21,37
30	0,50	20,99
40	0,67	20,30
50	0,83	20,00
60	1,00	18,84
70	1,17	18,61
80	1,33	18,45
90	1,50	17,67
100	1,67	17,61
110	1,83	17,62
120	2,00	16,26
130	2,17	15,32
140	2,33	15,07
150	2,50	13,77

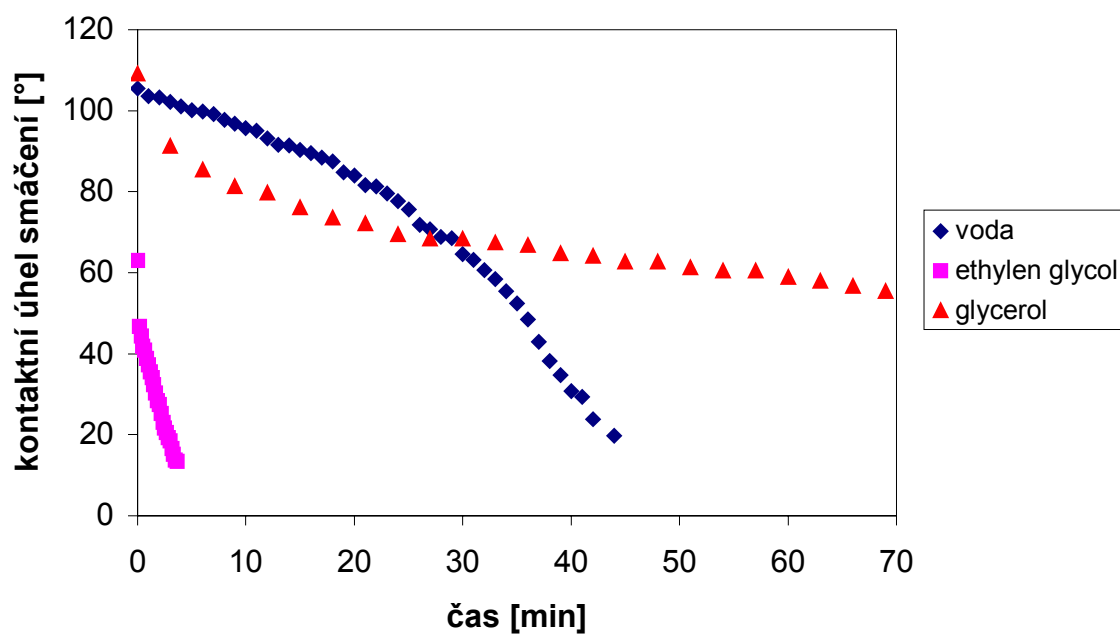
P 15 : Časová závislost statických k.ú.s. pro Snímací
papír a glycerol

čas [min]	k.ú.sm. [°]	čas [min]	k.ú.sm. [°]
0	66,42	34	27,15
2	38,73	36	26,23
4	38,61	38	25,88
6	37,74	40	24,96
8	37,20	42	24,14
10	36,75	44	23,14
12	36,53	46	22,39
14	34,51	48	21,95
16	34,40	50	21,45
18	34,27	52	20,40
20	33,63	54	19,79
22	33,14	56	19,70
24	31,78	58	19,06
26	31,71	60	18,62
28	30,21	62	17,05
30	29,39	64	16,55
32	28,11	66	15,20

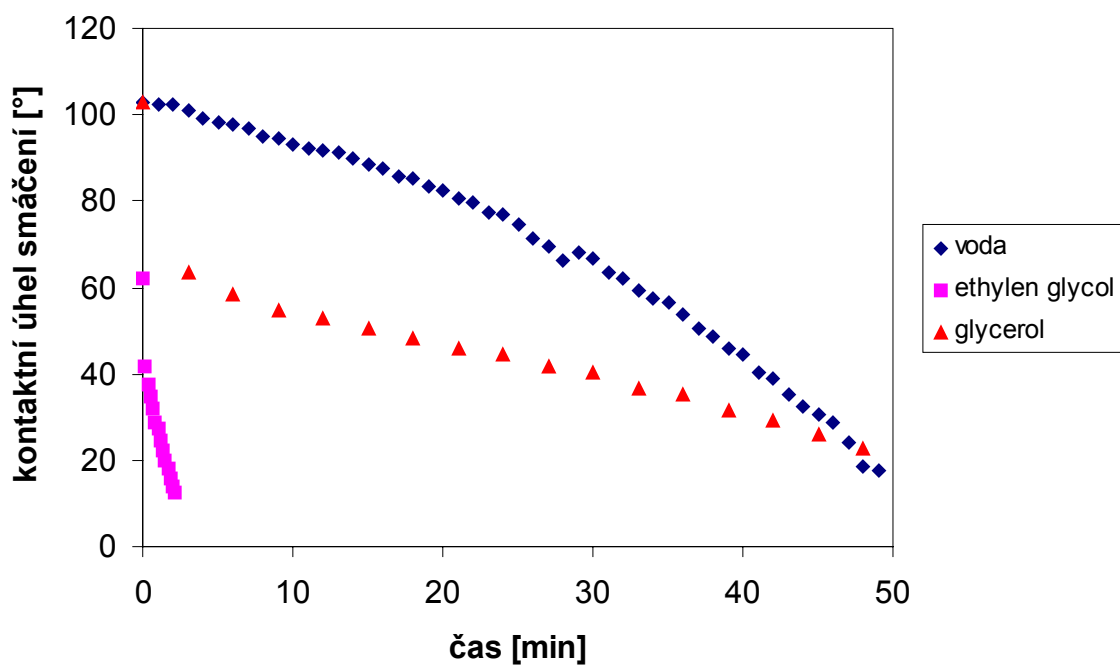
P 16 : Graf závislostí statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ekopapír



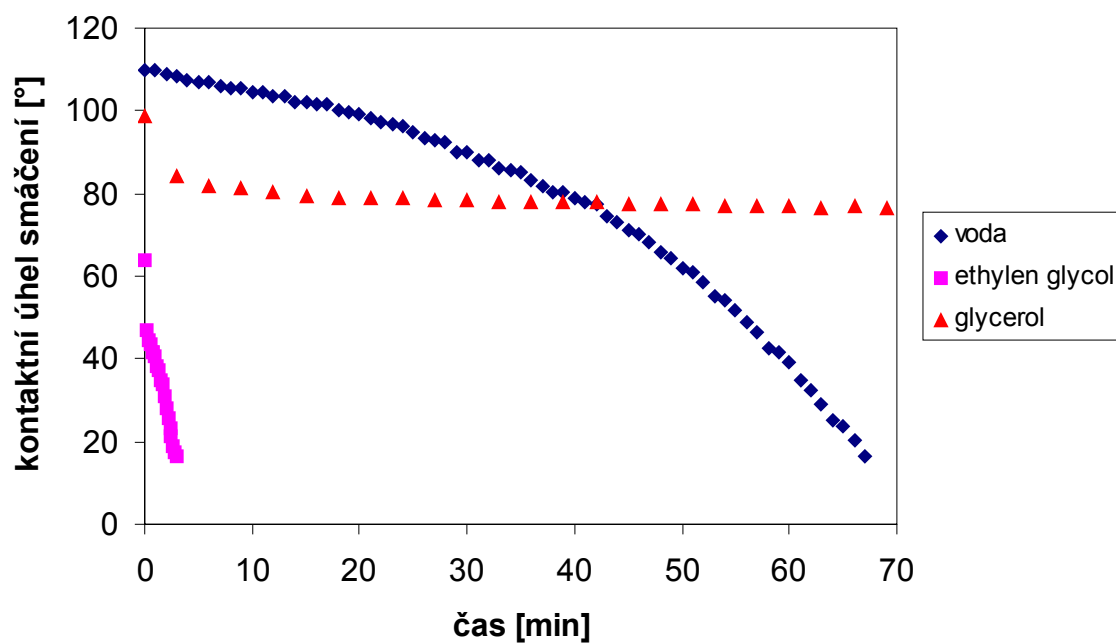
P 17 : Graf závislosti statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ekokarton



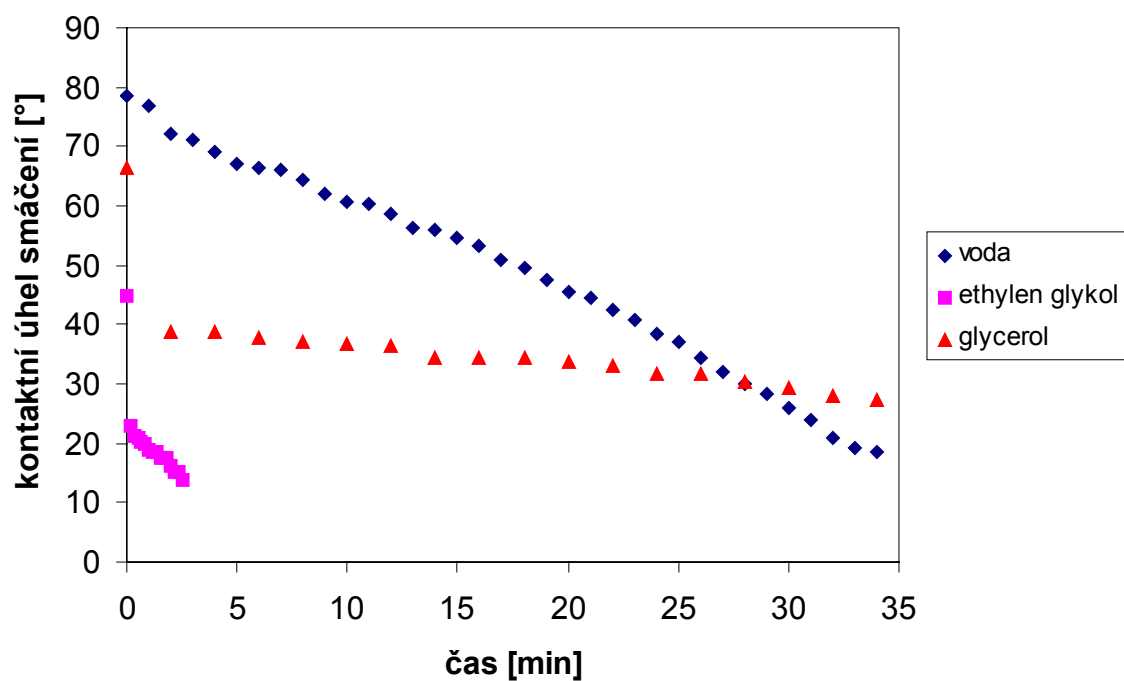
P 18 : Graf závislosti statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Ofsetový papír



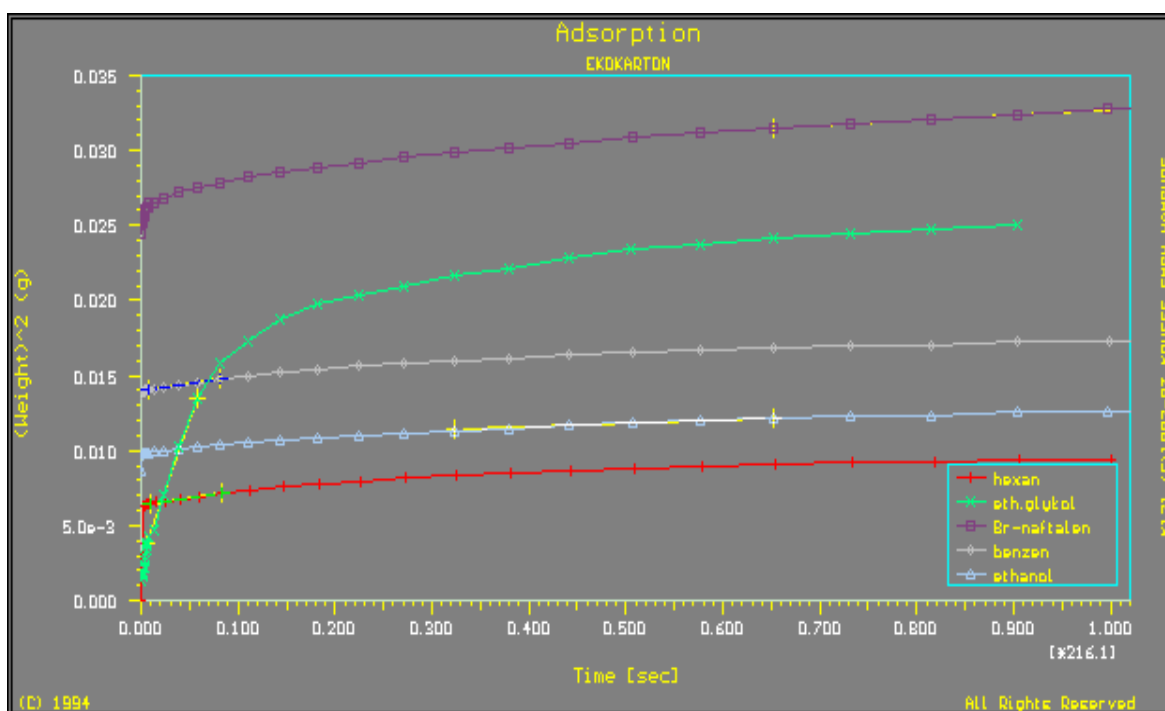
P 19 : Graf závislosti statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Balící papír



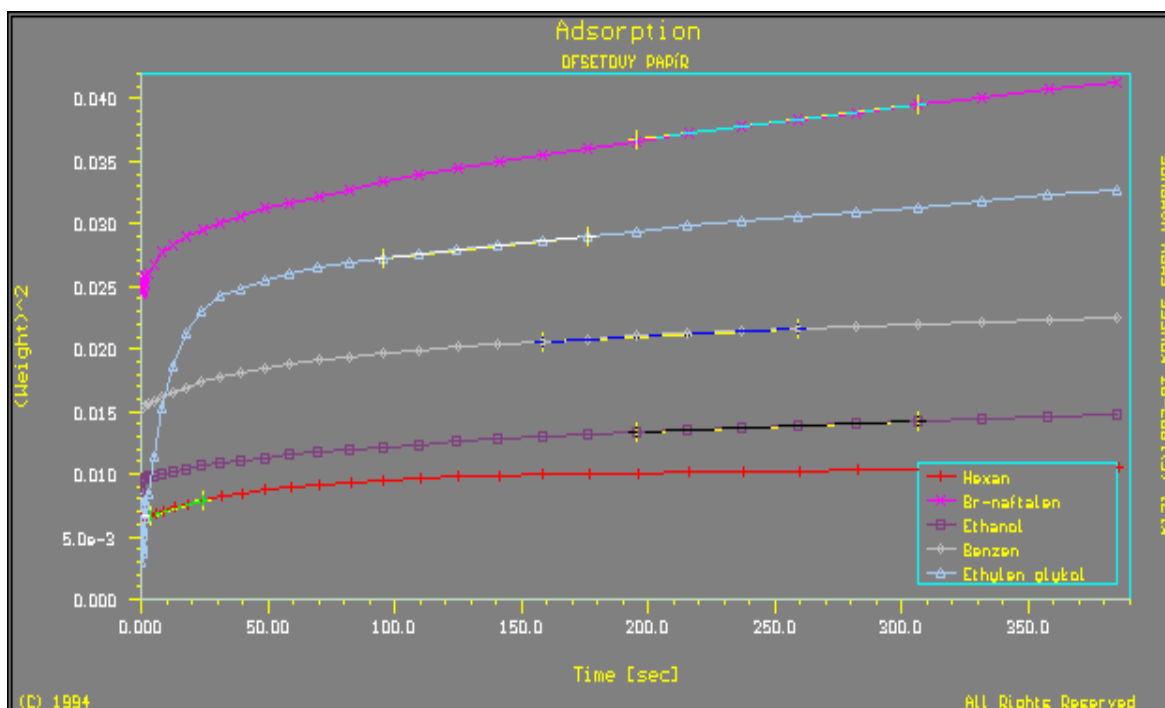
P 20 : Graf závislosti statických k.ú.s. všech kapalin na čase pro Snímací papír

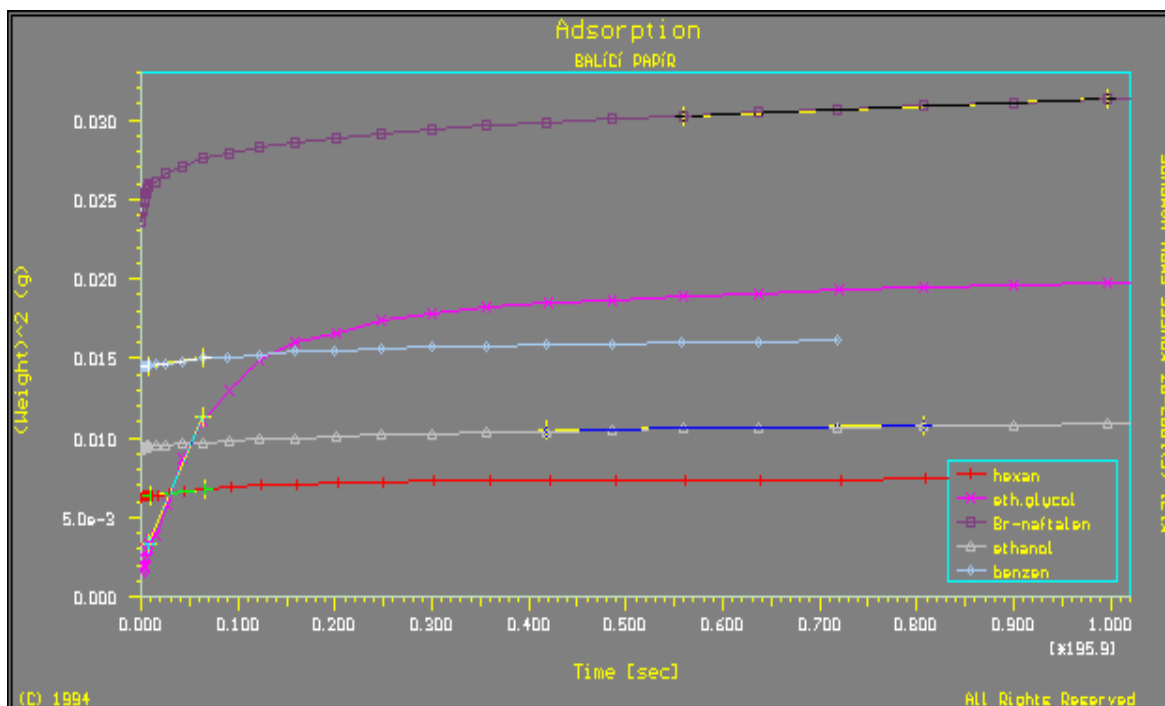
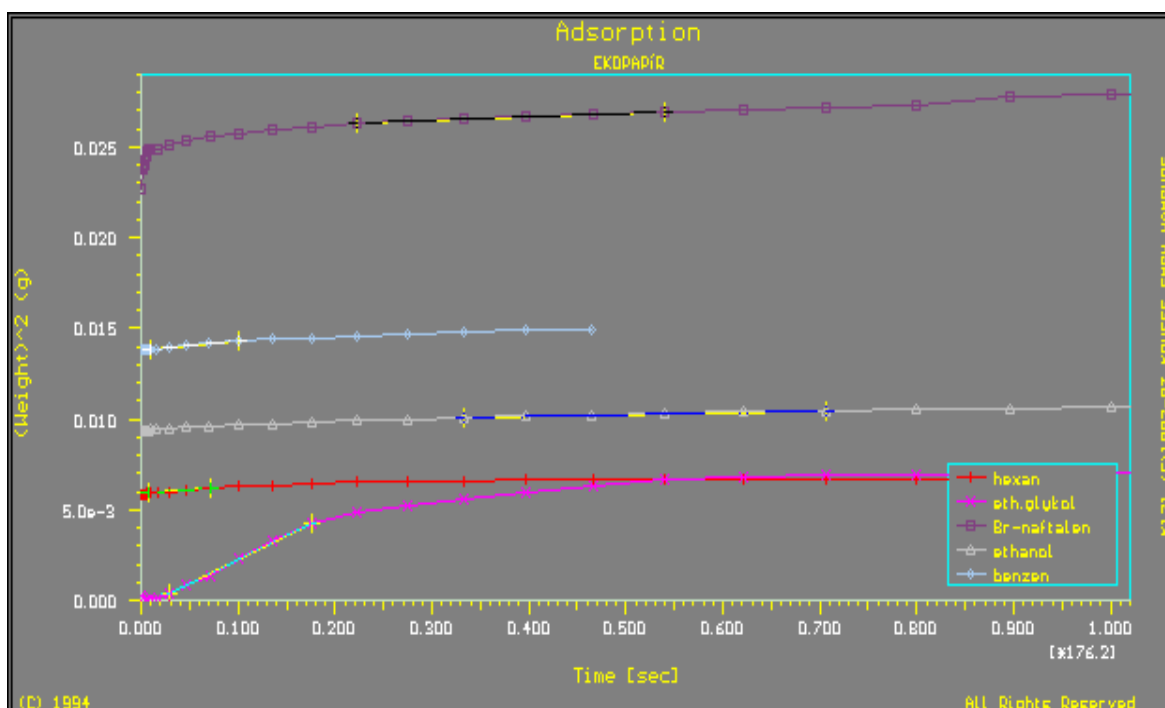


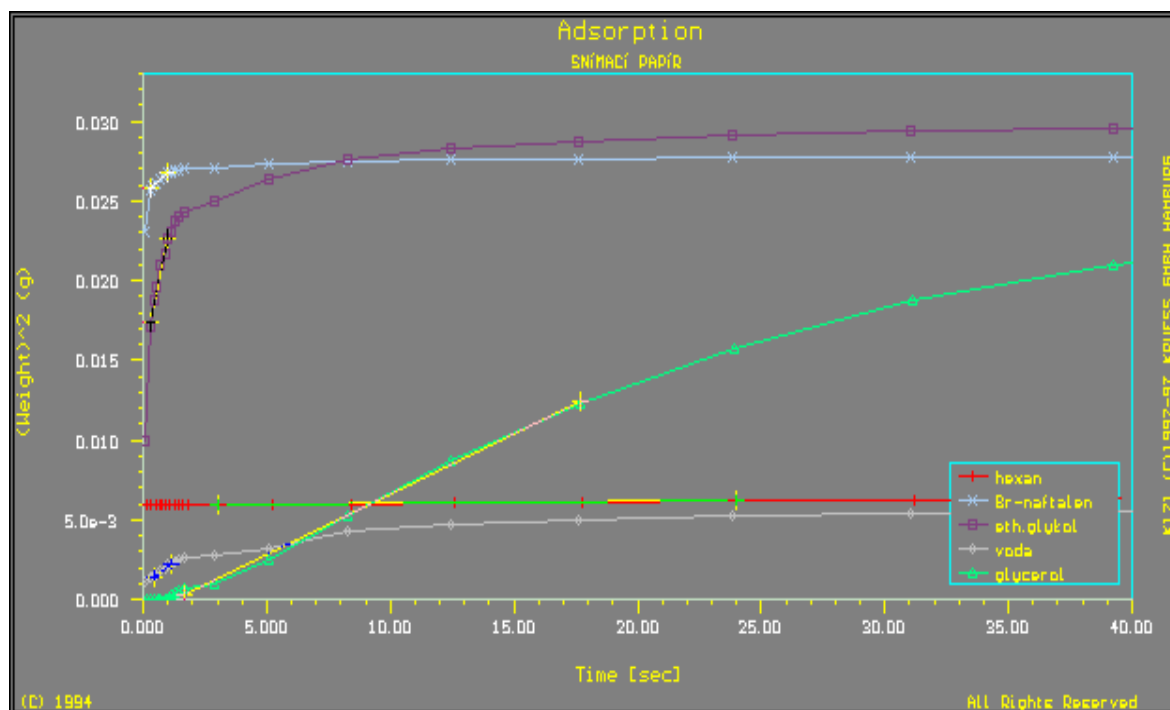
P 21 : Adsorpční metoda: Ekokarton vs. testovací kapaliny

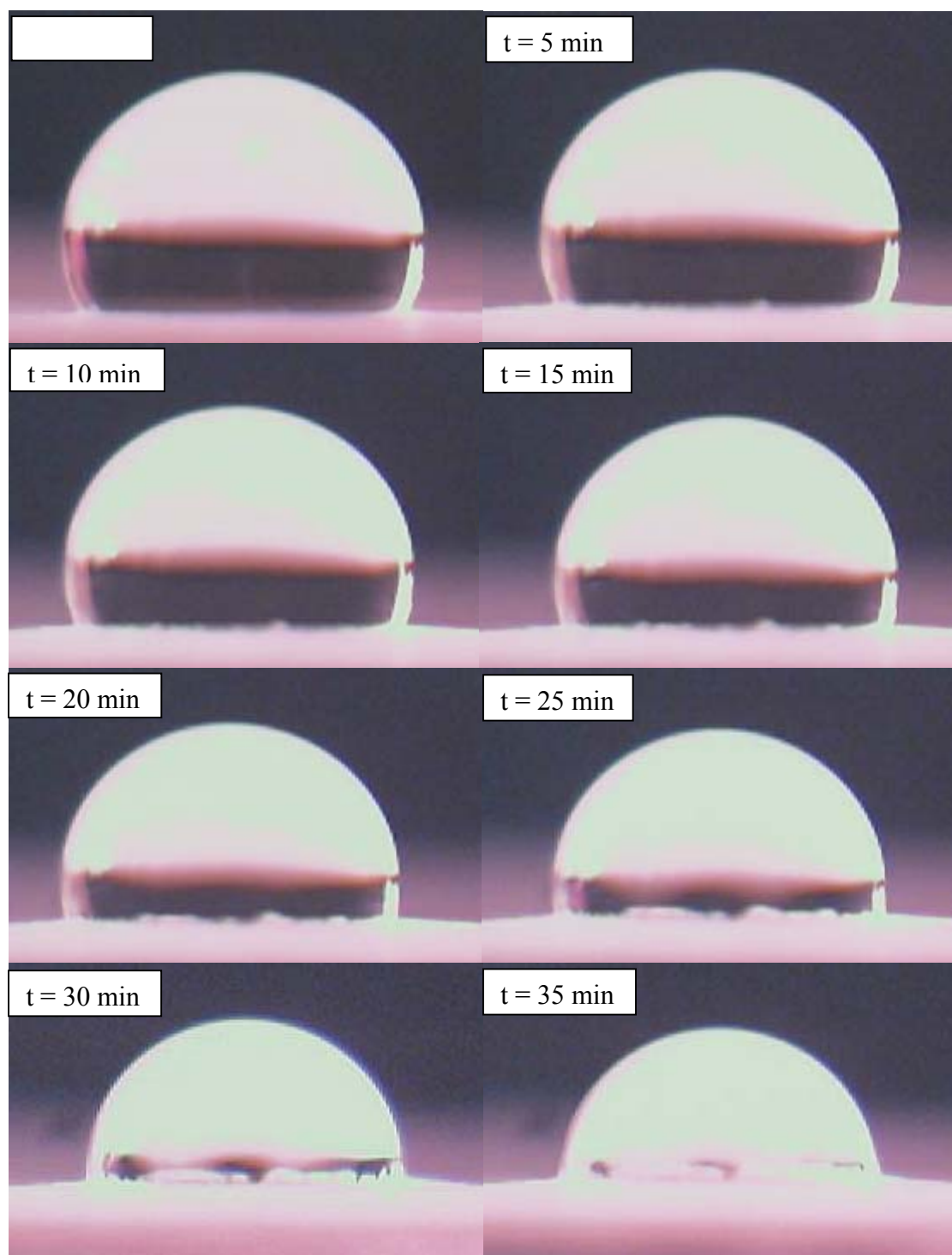


P 22 : Adsorpční metoda: Ofsetový papír vs. testovací kapaliny



P 23 : Adsorpční metoda: Balící papír vs. testovací kapaliny**P 24 : Adsorpční metoda: Ekopapír vs. testovací kapaliny****P 25 : Adsorpční metoda: Snímací papír vs. testovací kapaliny**





P 27 : Kapka destilované vody na Ekokartonu 2