

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ KAPALIN OPTICKÝMI METODAMI

OPTICAL MEASUREMENT OF LIQUID SURFACE TENSION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kateřina Malá

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Milan Malý

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Energetický ústav
Studentka:	Kateřina Malá
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojírenství
Vedoucí práce:	Ing. Milan Malý
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Měření povrchového napětí kapalin optickými metodami

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Povrchové napětí je významná síla působící na povrchu kapalin. Její velikost přímo ovlivňuje mnoho fyzikálních dějů, např. ovlivňuje velikost kapek vznikajících při atomizaci kapalin. Stanovení hodnoty povrchového napětí je klíčové pro popis těchto dějů. Práce se zabývá rešerší metod pro měření povrchového napětí kapalin a vybraná metoda bude otestována v laboratoři sprejů a trysek.

Cíle bakalářské práce:

- rešerše metod používaných pro měření povrchového napětí kapalin s důrazem na optické metody,
- výběr vhodné měřicí metody a návrh jejího provedení,
- provedení a vyhodnocení experimentálního měření na několika kapalinách.

Seznam doporučené literatury:

STAUFFER, Clyde. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. The journal of physical chemistry, 1965, 69.6: 1933-1938.

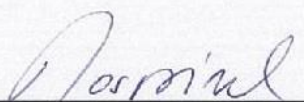
JASPER, Joseph. The surface tension of pure liquid compounds. Journal of physical and chemical reference data, 1972, 1.4: 841-1010.

HARTLAND, Stanley. Surface and interfacial tension: measurement, theory, and applications. CRC Press, 2004.

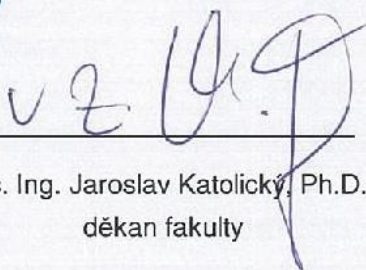
DRELICH, Jaroslav at al. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. Encyclopedia of surface and colloid science, 2002, 3: 3158-3163.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18.

V Brně, dne 27. 10. 2017



doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá měřením povrchového napětí kapalin. V teoretické části jsou vysvětleny základní principy a možnosti použití jednotlivých měřících metod. Dále se práce zabývá volbou nejvhodnější metody. Ta má být snadno realizovatelná, dostatečně přesná a finančně dostupná. Tato kritéria nejlépe splnila metoda visící kapky. Experimentální část je zaměřena na popis sestavené měřící aparatury a použitého vyhodnocovacího programu. Výsledky obsahují rozbor vlivů potenciálně ovlivňujících přesnost měření, porovnání automatické a manuální analýzy a referenční měření, které potvrzuje, že aparaturu je možné prakticky využít pro měření povrchového napětí kapalin.

Klíčová slova

povrchové napětí, měření, optické metody, metoda visící kapky

ABSTRACT

This bachelor thesis explores the topic of measuring surface tension of liquids. The theoretical section explains the basic principles as well as possibilities of application of several measuring methods. In the next part, the most suitable method is selected in terms of ease of use, accuracy and purchase cost. The pendent drop method has been found to fit these criteria. The experimental section of the thesis describes the measuring apparatus and the analytic tool used. The results comprise an analysis of the factors which may affect the measurement precision as well as a comparison of an automatic and a manual analysis, and a reference measurement that confirms the aperture as efficient at measuring surface tension of liquids.

Key words

surface tension, measurement, optical methods, pendent drop

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MALÁ, K. *Měření povrchového napětí kapalin optickými metodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Milan Malý.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Měření povrchového napětí kapalin optickými metodami* vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

místo, datum

Kateřina Malá

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu Ing. Milanu Malému za jeho cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování bakalářské práce. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu.

OBSAH

ÚVOD.....	9
1 Teoretický úvod.....	10
1.1 Fáze a fázové rozhraní.....	10
1.2 Jevy na fázových rozhraních	10
1.3 Povrchové napětí.....	11
2 Přehled metod měření povrchového napětí.....	12
2.1 Metoda Wilhelmyho destičky	14
2.2 Metoda Du-Noüyova kroužku.....	16
2.3 Metoda Du Noüy-Paddayovy tyčky.....	17
2.4 Metoda maximálního tlaku bubliny.....	17
2.5 Metoda rostoucí kapky (bubliny)	19
2.6 Metoda kapilárního výstupu.....	20
2.7 Metoda objemu kapky	21
2.8 Metoda visící kapky	22
2.8.1 Určení povrchového napětí z parametrů kapky	24
2.8.2 Analýza profilu kapky (ADSA)	26
2.9 Metoda přisedlé kapky.....	29
2.9.1 Měření kontaktního úhlu	29
2.9.2 Výpočet povrchového napětí	30
2.10 Metoda rotující kapky.....	31
2.11 Metoda využívající mikropipety	32
2.12 Metoda oscilujícího proudu.....	33
3 Volba metody.....	34
4 Aparatura pro měření analýzou profilu kapky (ADSA)	36
4.1 Jehly a kartuše.....	36
4.2 Kamera a světlo.....	37
4.3 Program.....	37
5 Výsledky ověřujícího měření.....	40
5.1 Použité kapaliny	40
5.2 Vliv průměru jehly	40
5.3 Vliv času.....	41
5.4 Vliv rychlosti odpařování.....	43
5.5 Vliv velikosti kapky.....	44
6 Výsledky referenčního měření	47

7	Porovnání výsledků získaných automatickou a manuální analýzou	49
	ZÁVĚR.....	51
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	53
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN	56

ÚVOD

Povrchové napětí je jedna z významných vlastností kapalin. Tato síla působící na povrchu kapalin přímo ovlivňuje mnoho fyzikálních dějů, např. velikost kapek vznikajících při atomizaci kapalin. Z potřeb výzkumů na Odboru termomechaniky a techniky prostředí Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně vyplývá, že pro popis těchto dějů je důležité stanovení hodnoty povrchového napětí.

Pro měření tohoto parametru existuje mnoho metod. Jednotlivé metody se podstatně liší a jejich použití se musí volit podle předpokládané aplikace.

Cílem této práce je získat přehled možností měření povrchového napětí, výběr vhodné měřicí metody a následně získané poznatky aplikovat na vytvoření aparatury, která bude spolehlivě měřit hodnotu povrchového napětí kapalin. Vytvořená aparatura bude testována v laboratoři sprejů a trysek na Odboru termomechaniky a techniky prostředí.

1 Teoretický úvod

Všechny kapaliny jsou definovány svými vlastnostmi. Mezi nejznámější patří zejména hustota a viskozita, ovšem neméně významnou fyzikální vlastností kapalin je povrchové napětí. Následující kapitoly se zabývají studiem povrchového napětí kapalin, principem jeho vzniku, fyzikální podstatou a uplatněním ve výpočtech.

1.1 Fáze a fázové rozhraní

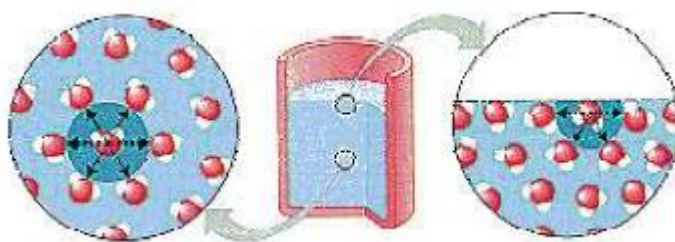
Fáze je určitá část objemu zkoumaného systému, ve které jsou vlastnosti konstantní nebo se spojitě mění v prostoru. Jednotlivé fáze jsou od sebe odděleny tzv. fázovým rozhraním. Fázová rozhraní můžeme dělit podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází [1].

- rozhraní kapalina/plyn= povrchy
- rozhraní kapalina/kapalina= mezifáze
- rozhraní pevná látka/plyn
- rozhraní pevná látka/kapalina
- rozhraní pevná látka/pevná látka

Rozhraní mezi kapalinou a plynem obvykle označujeme jako povrchy, rozhraní mezi dvěma kapalinami jako mezifáze [1].

1.2 Jevy na fázových rozhraních

Jevy na fázových rozhraních jsou ovlivňovány silami, které mají původ v mezimolekulárních interakcích. Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí molekul v objemové fázi (viz obrázek 1.1) [1].



Obrázek 1.1 Interakce molekul na fázových rozhraních a v objemové fázi [2]

Molekula uvnitř kapaliny je v silové rovnováze, protože ze všech směrů na ni působí přitažlivé síly od okolních molekul. Naopak molekula na povrchu se v silové rovnováze nenachází, protože přitažlivé síly od okolních molekul nepůsobí ze všech směrů [1].

Energie molekuly v povrchové vrstvě je tedy větší než energie molekuly v objemové fázi, tzn., že při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její potenciální energie, a tedy pro vytvoření povrchu je třeba dodat určitou práci.

Práce pro vytvoření nového povrchu je přímo úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do povrchové vrstvy. Tuto práci lze definovat rovnicí (1.1) [1],

$$dW = \gamma_E \cdot dA \quad (1.1)$$

kde:

dW	[J]	je jednotková práce potřebná k vytvoření nového povrchu,
γ_E	[J·m ⁻²]	povrchová/mezifázová energie,
dA	[m ²]	jednotková plocha nově vytvořeného povrchu.

Pro popis jevů na fázových rozhraních se místo povrchová a mezifázová energie používají častěji pojmy povrchové a mezifázové napětí (jako jednotka síly na jednotku délky) [1].

1.3 Povrchové napětí

Povrchové napětí je definováno jako síla vztažená na jednotku délky myšleného řezu povrchem kapaliny. Tuto sílu lze popsat rovnicí (1.2) [3],

$$dF = \gamma \cdot dl \quad (1.2)$$

kde:

dF	[N]	je jednotková síla,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
dl	[m]	jednotková délka.

Povrchové napětí je významnou měřitelnou vlastností fázových rozhraní. Často se uplatňuje při řešení inženýrských problémů, jako jsou tečení, míchání, rozprašování nebo pro různé nové technologie, např. emulzní polymerace, syntéza nových kapalných krystalů pro mikroelektroniku apod. [1].

2 Přehled metod měření povrchového napětí

K měření povrchového napětí bylo navrženo mnoho metod, ale neexistuje žádné jejich přesné rozdělení. Drelich však ve své práci [4] používá přehledné rozdělení, které je použito i zde.

Tabulka 2.1 zobrazuje přehled metod pro měření povrchového napětí.

- Skupina jedna představuje příklady metod využívající rovnováhu sil, které slouží k přímému měření povrchového napětí.
- Metody ve skupině dva využívají měření kapilárního tlaku.
- Třetí skupina jsou metody využívající rovnováhy mezi gravitační silou a silou povrchového napětí.
- U čtvrté skupiny se povrchové napětí stanoví z deformace kapek vlivem gravitační síly.
- Skupina pět zahrnuje metody, kde jsou deformovány tvary kapek kapaliny uměle vytvořenými silami (např. odstředivými silami).
- K tomuto rozdělení je nutné přidat ještě metodu oscilace proudu kapaliny.

Tabulka 2.1 Rozdělení metod měření povrchového napětí

SKUPINA	POPIS SKUPINY	NÁZEV MĚŘÍCÍ METODY
I	Přímé měření využívající rovnováhu sil	Metoda Wilhelmyho destičky
		Metoda Du Noüyova kroužku
		Metoda Du Noüy-Paddayovy tyčky
II	Měření kapilárního tlaku	Metoda maximálního tlaku bubliny
		Metoda rostoucí kapky
III	Rovnováha mezi gravitační silou a silou povrchového napětí	Metoda kapilárního výstupu
		Metoda objemu kapky
IV	Deformace kapek vlivem gravitační síly	Metoda visící kapky
		Metoda přisedlé kapky
V	Deformace kapek vlivem uměle vytvořených sil	Metoda rotující kapky
		Metoda využívající mikropipety
Metoda oscilace proudu kapaliny		

Dále se metody měření povrchového napětí mohou dělit podle stavu povrchové vrstvy do tří skupin: metody statické, semistatické a dynamické [1].

- Statické metody jsou založeny na sledování ustáleného rovnovážného stavu. U těchto metod je možné získat skutečné rovnovážné hodnoty povrchového napětí, to je důležité hlavně pro studium roztoků. U čistých kapalin se rovnovážná poloha ustaví téměř okamžitě. Je-li dosaženo rovnováhy, jsou hodnoty povrchového napětí nezávislé na čase [1].
- Semistatické metody jsou, stejně jako statické, založeny na dosažení rovnovážného stavu. V tomto případě je však rovnováha nestabilní. Stanovení velikosti povrchového napětí je doprovázeno určením podmínek, při kterých je porušen rovnovážný stav soustavy [1].
- Dynamické metody se užívají pro studium výrazně nerovnovážného stavu povrchové vrstvy [1].

Tabulka 2.2 zobrazuje zařazení jednotlivých metod [1].

Tabulka 2.2 Rozdělení metod podle stavů povrchových vrstev

NÁZEV SKUPINY	NÁZEV METODY
STATICKE METODY	Metoda kapilárního výstupu
	Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky
	Metoda visící kapky
	Metoda přisedlé kapky
	Metoda rotující kapky
SEMISTATICKE METODY	Metoda maximálního tlaku bubliny
	Metoda objemu kapky
	Metoda Du Noüyova kroužku
	Metoda Du Noüy-Paddayovy tyčky
DYNAMICKÉ METODY	Metoda oscilujícího proudu

2.1 Metoda Wilhelmyho destičky

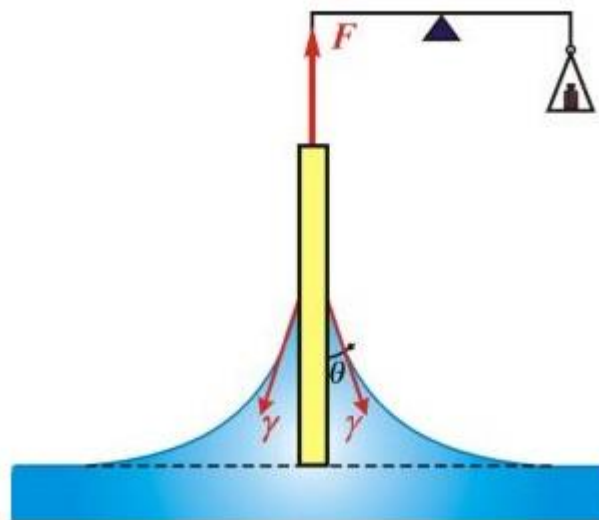
Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky je založena na měření reakční síly potřebné na vyvážení rovné svislé destičky, která je ponořena do zkoumané kapaliny [2]. Měřící těleso je tenká obdélníková deska vyrobená z platiny, iridium-platiny nebo skla. Tyto materiály jsou vybrány z důvodu výborné smáčivosti. Protože pokud je deska zcela smáčena (tzn. kontaktní úhel je 0°), rovnice se zjednoduší ($\cos 0^\circ=1$), a to umožňuje přímé určení povrchového napětí z rozměrů desky a měřené reakční síly [5].

Pro destičku ponořenou do úrovně klidového rozhraní (viz obrázek 2.1) platí rovnice (2.1) [2],

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (2.1)$$

kde:

F	[N]	je vyvažující síla,
L	[m]	obvod destičky,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
ϑ	[°]	úhel smáčení.



Obrázek 2.1 Vyvažování Wilhelmyho destičky [2]

Při ponoření destičky do větší hloubky je třeba počítat i s objemem kapaliny vytlačeným ponořenou částí destičky. Pak platí rovnice (2.2) [2],

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta - V \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (2.2)$$

kde:

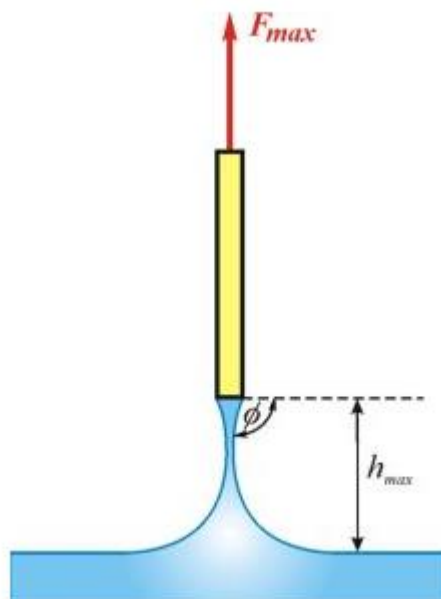
F	[N]	je vyvažující síla,
L	[m]	obvod destičky,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
ϑ	[°]	úhel smáčení,
V	[m ³]	objem kapaliny pod destičkou,
$\Delta\rho$	[kg·m ⁻³]	rozdíl hustot obou tekutin,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení.

Metoda může být také využita jako trhací metoda (viz obrázek 2.2), kdy se na povrchu destičky z obou stran vytvoří menisky, jejichž tvar a výška vzestupu jsou dány Laplaceovou-Youngovou rovnicí. Odtrhávající síla působící na destičku roste a v okamžiku těsně před odtržením dosahuje maxima. Potom platí rovnice (2.3) [2],

$$F_{max} = 2 \cdot l \cdot \gamma \quad (2.3)$$

kde:

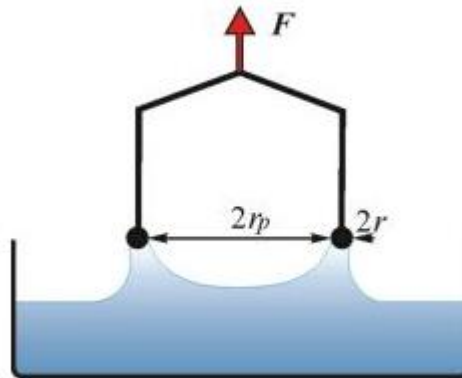
F_{max}	[N]	je maximální odtrhávající síla,
l	[m]	délka destičky,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí.



Obrázek 2.2 Wilhelmyho destička těsně před odtržením od rozhraní [2]

2.2 Metoda Du-Noüyova kroužku

Tato metoda je, stejně jako metoda Wilhelmyho destičky, založena na měření reakční síly potřebné k odtržení měřící sondy od fázového rozhraní. Místo destičky je zde použit tenký kroužek z platiny (viz obrázek 2.3) [1].



Obrázek 2.3 Metoda Du-Noüyova kroužku [2]

Pro povrchové napětí pak platí rovnice (2.4) [1],

$$\gamma = \frac{F_o}{4 \cdot \pi \cdot r_p} \cdot f \quad (2.4)$$

kde:

F_o	[N]	je síla potřebná k odtržení prstence,
r_p	[m]	poloměr prstence,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
f	[-]	korekce na kapalinu.

V rovnici (2.4) musí být zahrnuta korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Tyto korekce byly experimentálně určeny v závislosti na geometrii kroužku (poloměr kroužku, poloměr drátu). Existují tabulky, kde jsou uvedeny hodnoty korekce pro dané hodnoty těchto parametrů. To umožňuje přesné stanovení povrchového napětí kapaliny [1] [6].

Ve jmenovateli rovnice (2.4) je celková smáčená délka o velikosti dvou obvodů kroužku. Je to z toho důvodu, že na kroužku jsou ve skutečnosti dvě rozhraní. Kroužek je smáčen jak z vnější, tak i z vnitřní strany [4].

Častěji než k absolutním měřením se tento postup používá jako metoda srovnávací [1].

2.3 Metoda Du Noüy-Paddayovy tyčky

Stejně jako předchozí metody je tato založena na měření reakční síly potřebné k odtržení sondy od fázového rozhraní. Jako sonda se zde používá válcovitá tenká tyč vyrobená z kompozitního materiálu (viz obrázek 2.4) [7].



Obrázek 2.4 Metoda Du Noüy-Paddayovy tyčky [8]

Celková síla potřebná k odtržení sondy (viz rovnice (2.5)) je součtem tíhy tyčky a tíhy kapaliny vyzvednuté nad referenční úroveň [7].

$$F_p = g \cdot m_t + \pi \cdot R^2 \cdot z \cdot \rho \cdot g + 2\pi \cdot R_t \cdot \gamma \cdot \sin\theta \quad (2.5)$$

kde:

F_p	[N]	je celková síla potřebná k odtržení sondy,
R_t	[m]	poloměr sondy,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
ϑ	[°]	kontaktní úhel,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení,
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota měřené kapaliny,
m_t	[kg]	hmotnost tyčky,
z	[m]	vzdálenost tyčky nad referenční úrovní.

2.4 Metoda maximálního tlaku bubliny

Tato metoda spočívá v měření maximálního tlaku bubliny, která se vytváří pomocí tlakového zařízení na konci kapiláry ponořené pod hladinu měřené kapaliny (viz obrázek 2.5). Přetlak v bublině (viz rovnice (2.6)) je roven součtu hydrostatického tlaku a tlaku potřebného k překonání povrchového napětí. Přetlak můžeme definovat rovnicí (2.8) [2] [6],

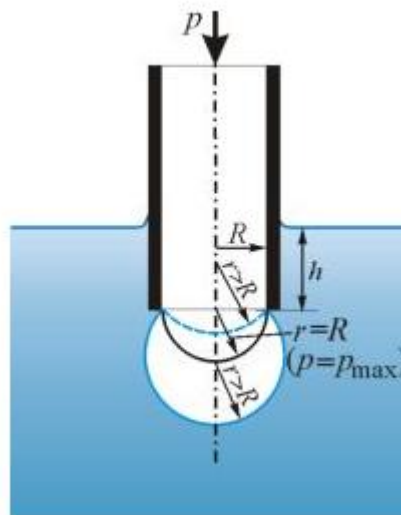
$$p = h_p \cdot \rho \cdot g + \Delta p \quad (2.6)$$

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (2.7)$$

$$p = h_p \cdot \rho \cdot g + \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (2.8)$$

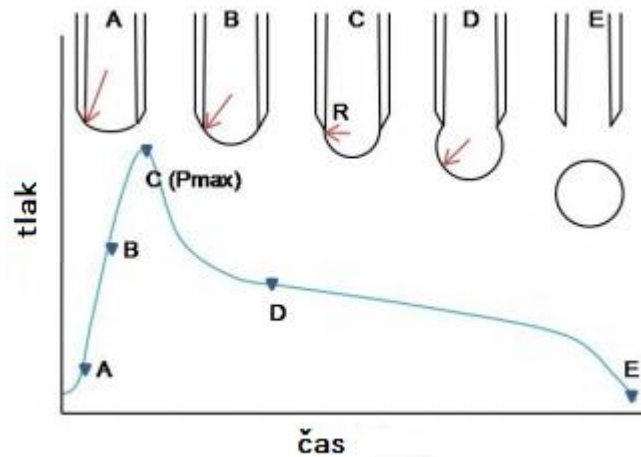
kde:

p	[Pa]	je maximální změřený tlak,
h_p	[m]	hloubka ponoru ústí kapiláry pod hladinou kapaliny,
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota měřené kapaliny,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení,
Δp	[Pa]	kapilární tlak,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
r	[m]	poloměr kapiláry.



Obrázek 2.5 Metoda maximálního přetlaku v bublině [2]

Tlak uvnitř bubliny se zvyšuje. Tvar bubliny je od začátku kulový, ale její poloměr zakřivení klesá. V okamžiku, kdy bublina dosáhne polokulovitého tvaru, je její poloměr minimální a roven poloměru kapiláry. Pokud kapalina smáčí stěny, je r hodnota vnitřního poloměru kapiláry, v opačném případě vnějšího poloměru kapiláry. Tlak v tomto okamžiku dosahuje maximální hodnoty. Při dalším nepatrném zvýšení tlaku se objem bubliny zvětší, bublina ztrácí stabilitu a odtrhne se (viz obrázek 2.6) [2] [6].

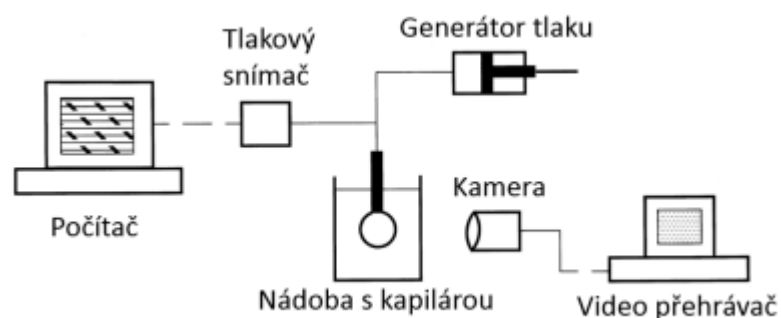


Obrázek 2.6 Postupné kroky tvorby bublin a tlaku uvnitř bubliny (upraveno) [6]

Pro velmi přesné stanovení povrchového napětí je zapotřebí korekce. Ta je zavedena kvůli dalšímu hydrostatickému tlaku, který musí odtrhávající bublina překonat. Hodnoty korekcí jsou uvedeny ve speciálních tabulkách [6] [4].

2.5 Metoda rostoucí kapky (bubliny)

Tato metoda je založena na současném měření změny tlaku uvnitř kapky a změny geometrie kapky. Ze záznamu dat tlaku a geometrie se určí dynamické povrchové napětí při určitých rychlostech růstu kapky. Aparatura je tvořena přesnou mikro-pumpou, která slouží ke kontrolovanému růstu kapky, snímače tlaku pro zaznamenávání průběhu tlaku a vysokorychlostní videokamery, která zaznamenává změnu geometrie (viz obrázek 2.7) [4].

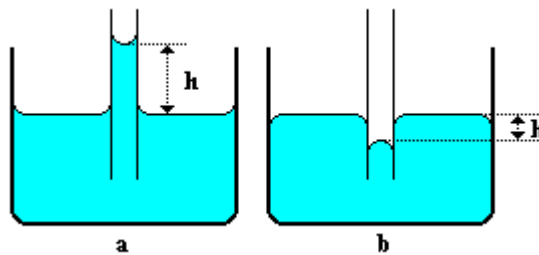


Obrázek 2.7 Aparatura-metoda rostoucí kapky (upraveno) [4]

Tyto experimenty mohou být prováděny při téměř rovnovážném růstu (velmi nízké průtokové rychlosti), ale i při velmi nerovnovázných podmínkách růstu (velmi rychlý růst/pokles kapky) [4].

2.6 Metoda kapilárního výstupu

Tato metoda je založena na kapilárních jevech. Tyto jevy byly aplikovány pro stanovení povrchového napětí, kdy se kruhová trubice malého vnitřního průměru (tzv. kapilára) ponoří svisle do kapaliny. Pokud jsou síly interakce kapaliny se stěnami kapiláry silnější než mezimolekulární síly kapaliny, kapalina vlhčí stěny kapiláry a v kapiláře se vytvoří dutý vrchlík, který je výše než hladina okolní kapaliny. Tento jev se nazývá kapilární elevace. V opačném případě, kdy kapalina nesmáčí stěny kapiláry, se v kapiláře vytvoří vypuklý vrchlík, který je níže než hladina okolní kapaliny. Tento jev se nazývá kapilární deprese. Obrázek 2.8 zobrazuje oba jevy [6] [9].



Obrázek 2.8 a) kapilární elevace, b) kapilární deprese [9]

Po obvodu vrchlíku působí síla F_1 (viz rovnice (2.9)) v důsledku přítomnosti povrchového napětí [6],

$$F_1 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (2.9)$$

kde:

F_1	[N]	je síla působící ve vrchlíku,
r	[m]	poloměr kapiláry,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
θ	[°]	kontaktní úhel.

Síla F_1 je vyrovnávána hmotností kapaliny vznešené/snížené v kapiláře do výšky h gravitační silou F_2 (viz rovnice (2.10)) [6],

$$F_2 = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot d\rho \cdot g \quad (2.10)$$

kde:

F_2	[N]	je gravitační síla,
r	[m]	poloměr kapiláry,
h	[m]	výška vrchlíku nad hladinou,
$d\rho$	[kg·m ⁻³]	rozdíl hustot měřené kapaliny a okolního prostředí,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení.

Po ustálení hladiny kapaliny v kapiláře je $F_1 = F_2$ (viz rovnice (2.11)) [6].

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos\theta = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot d\rho \cdot g \quad (2.11)$$

Povrchové napětí získáme upravením předchozí rovnice (viz rovnice (2.12)) [6],

$$\gamma = \frac{r \cdot h \cdot d\rho \cdot g}{2 \cdot \cos\theta} \quad (2.12)$$

kde:

r	[m]	poloměr kapiláry,
h	[m]	výška vrchlíku nad hladinou,
$d\rho$	[kg·m ⁻³]	rozdíl hustot měřené kapaliny a okolního prostředí,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení,
ϑ	[°]	kontaktní úhel.

Pokud kapalina smáčí stěny kapiláry, je kontaktní úhel $\vartheta=0^\circ$, potom $\cos\theta=1$. Když kapalina nesmáčí stěny kapiláry, je kontaktní úhel $\vartheta=180^\circ$ a $\cos\theta=-1$, ovšem výška ($-h$) je také záporná, protože je měřena od hladiny okolní kapaliny. V obou případech jde tedy použít rovnici (2.12) [6].

Při přesnějších měřeních je nutno provést korekce:

- pro objem kapaliny nad spodní úrovní vrchlíku-tato korekce je rovna rozdílu objemu válce o výšce rovnající se poloměru základny a objemem polokoule o stejném objemu [2].
- pro odchylky od kulového tvaru vrchlíku-tyto korekce jsou uváděny v tabulkách a jsou výsledkem numerické integrace diferenciální Laplaceovy rovnice [2].

2.7 Metoda objemu kapky

U této metody se ke stanovení povrchového napětí měří střední hmotnost kapky, která se odtrhává působením tíže od ústí silnostěnné kapiláry o poloměru r . Kapka visící na konci kapiláry se začne odtrhávat, když její hmotnost dosáhne velikosti vyrovnávající síly povrchového napětí kapaliny (viz rovnice (2.13)) [6] [2],

$$m \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \quad (2.13)$$

kde:

m	[kg]	je hmotnost kapky,
r	[m]	poloměr kapiláry,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení.

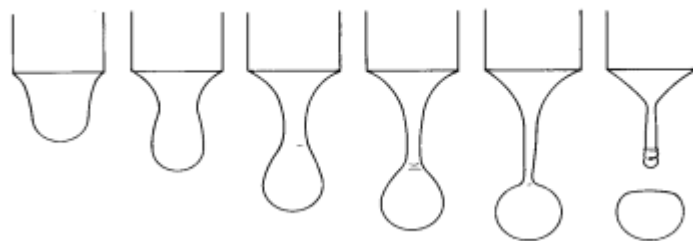
Pokud kapalina vlhčí stěny kapiláry, je r hodnota vnějšího poloměru kapiláry, naopak když kapalina nevlhčí stěny kapiláry, je r hodnota vnitřního poloměru kapiláry (viz obrázek 2.9) [6].



Obrázek 2.9 Vnější a vnitřní rádius kapiláry [6]

Ve skutečnosti je tíha odtržené kapky nižší, než je vyjádřena v rovnici (2.13). Je to způsobeno vytvářením kapky. Určitá část objemu kapky může zůstat na konci kapiláry a kromě toho se při odtržení velké kapky vytváří ještě několik malých kapiček (viz Obrázek 2.10). Proto do původní rovnice musí být zavedena korekce f (viz rovnice (2.14)) [6] [2].

$$m \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot f \quad (2.14)$$



Obrázek 2.10 Vytváření kapky na špičce kapiláry [6]

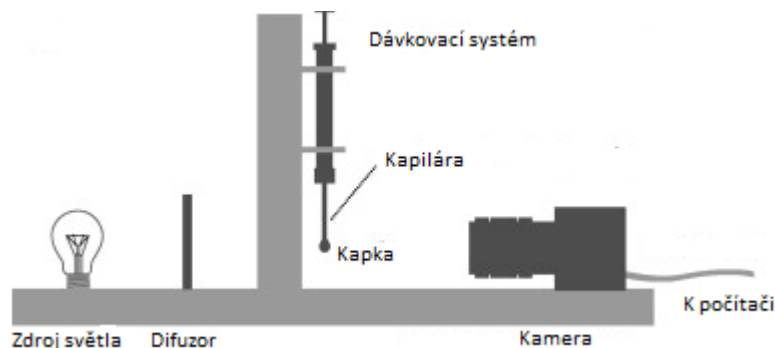
Korekce f je funkcí objemu kapky a poloměru kapiláry ($f=f(V, r)$). Hodnoty korekce f byly stanoveny experimentálně a jsou uvedené v tabulkách [6].

2.8 Metoda visící kapky

Tvar kapky kapaliny je dán rovnováhou mezi gravitací a povrchovým napětím kapaliny. Povrchové napětí se snaží udržet tvar kapky kulový, zatímco gravitace má tendenci tvar kapky protahovat. Proto pokud známe profil kapky, lze dopočítat povrchové napětí [10].

Aparatura

Aparatura pro měření metodou visící kapky se skládá z jehly (skleněné nebo nerezové), optického zařízení pro snímání tvaru kapky (kamera, fotoaparát) a zdroje světla (viz obrázek 2.11) [11].



Obrázek 2.11 Aparatura-metoda visící kapky (upraveno) [11]

Ačkoliv sestavení aparatury pro měření je poměrně jednoduché, musí se zvážit mnoho faktorů, které zajistí, že získaný obraz je kvalitní pro stanovení povrchového napětí [11].

- Zdroj světla musí být dobře rozptýlen, aby na okraji kapky nedocházelo k žádné optické odchylce a falešným odrazům a stínům.
- Kapilára musí být dokonale svislá (tj. rovnoběžná s gravitací), aby se docílilo symetrie kapky.
- Velikost kapky musí být dostatečně velká, gravitační účinky pak nebudou zanedbatelné.
- Dalším problémem je kmitání kapky. To může pocházet z měřícího aparátu i z proudění okolního vzduchu.

Evoluce metody

Metoda určení povrchového napětí z tvaru kapky kapaliny deformované gravitací byla poprvé navržena panem Worthingtonem. Ten hodnotil pokles tlaku přes část zakřiveného rozhraní kapky visící na konci skleněné trubičky.

V roce 1883 Bashforth a Adams vytvořili komplexní numerické tabulky přibližných řešení Young-Laplaceovy rovnice, ty jsou ještě dnes využívány. Bashforth a Adams dokázali, že tvar symetrické kapky závisí na jediném bezrozměrném parametru. Tento parametr popisují jako β , definováno rovnicí $\beta = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot D^2}{\gamma}$, kde $\Delta\rho$ je rozdíl hustoty, g gravitační zrychlení, D průměr kapky a γ povrchové napětí. Toto množství bylo později pojmenováno Bondovo číslo po britském fyzikovi Wilfridovi Bondovi.

Ve 40. letech minulého století Andreas a kolektiv navrhli jednoduchý přístup pro určení Bondova čísla tím, že vzal poměr dvou snadno měřitelných experimentálních veličin: maximální průměr kapky D_E a průměr kapky D_S měřený ve vzdálenosti D_E od vrcholu kapky. Poměr je pak porovnán s tabulkami pro určení Bondova čísla a následně povrchového napětí.

Andreas a kolektiv tyto tabulky vypočítali experimentálně, posléze byly tabulky vylepšeny numerickou integrací Young-Laplaceovy rovnice.

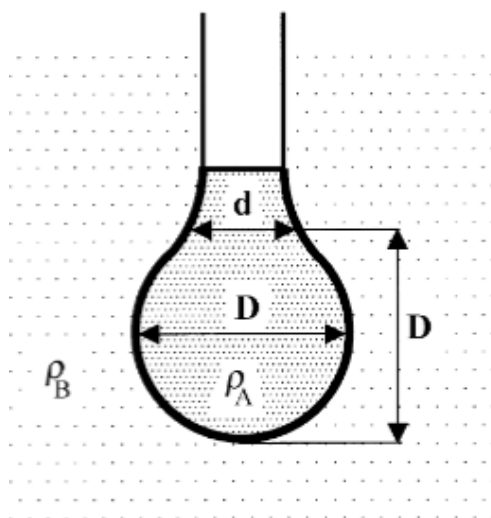
Podrobnější metodu navrhl Rotenberg, ten považuje polohu vrcholu kapky za neznámou veličinu, která je určena současně s poloměrem vrcholu a tvarovým parametrem (Bondovým číslem).

Hoofar a Neumann poskytli užitečnou kontrolu metody z hlediska experimentálního nastavení i softwaru. Diskutovali možné zdroje chyb a účinků. Zveřejnili otázku snížené věrnosti experimentu při nízkém Bondově čísle [11].

2.8.1 Určení povrchového napětí z parametrů kapky

Výpočet pomocí hodnot z tabulek

Při této metodě se z fotografie kapky visící na koci kapiláry odečtou následující hodnoty. Největší horizontální průměr kapky (D) a průměr kapky (d_D) ve vzdálenosti D od vrcholu kapky (viz obrázek 2.12) [4].



Obrázek 2.12 Visící kapka [4]

Po získání hodnot D a d_D lze určit faktor tvaru (S) z rovnice (2.15) [4].

$$S = \frac{d_D}{D} \quad (2.15)$$

Pro určení povrchového napětí je třeba ještě vypočítat hodnotu konstanty H , ta se vypočítá pomocí rovnice (2.16). Hodnoty konstant B_i a a jsou dohledatelné v tabulce (viz tabulka 2.3) [4].

$$\frac{1}{H} = \frac{B_4}{S^a} + B_3 \cdot S^3 - B_2 \cdot S^2 + B_1 \cdot S - B_0 \quad (2.16)$$

Tabulka 2.3 Hodnoty konstant pro výpočet hodnoty H (upraveno) [4]

Rozsah S	a	B4	B3	B2	B1	B0
0,401	0,46	2,56651	0,3272	0	0,97553	0,84059
0,46	0,59	2,59725	0,31968	0	0,46898	0,50059
0,59	0,68	2,62435	0,31522	0	0,11714	0,15756
0,68	0,9	2,64267	0,31345	0	0,09155	0,14701
0,9	1	2,84636	0,30715	-0,69116	-1,08315	-0,18341

Hodnotu povrchového napětí získáme z rovnice (2.17) [4]:

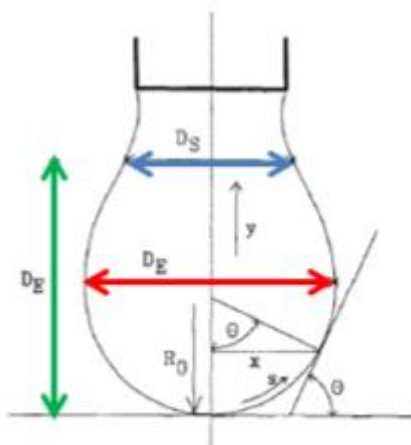
$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot D^2}{H}, \quad (2.17)$$

kde:

γ	$[\text{Nm}^{-1}]$	je povrchové napětí,
$\Delta\rho$	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	rozdíl hustot měřené kapaliny a okolního prostředí,
g	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-2}]$	tíhové zrychlení,
D	$[\text{m}]$	největší horizontální průměr kapky,
H	$[-]$	konstanta tvaru.

Výpočet pomocí empirického vzorce

Stejně jako u předešlého postupu musíme nejprve získat největší průměr kapky (D_E) a průměr kapky (D_S) ve vzdálenosti D_E od vrcholu kapky (viz obrázek 2.13) [12].



Obrázek 2.13 Parametry kapky [12]

Pomocí rovnice (2.18) můžeme dopočítat parametr tvaru (Bondovo číslo) [12].

$$Bo = 0,12836 - 0,7577 \cdot \frac{D_S}{D_E} + 1,7713 \cdot \left(\frac{D_S}{D_E}\right)^2 - 0,5426 \left(\frac{D_S}{D_E}\right)^3 \quad (2.18)$$

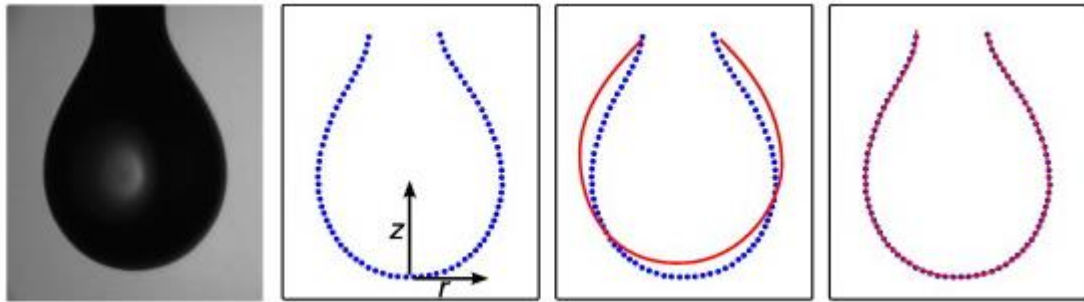
Dalším nutným parametrem kapky je poloměr vrcholu kapky R_0 . Ten se získá proložením spodního profilu kapky kružnicí. Poloměr takto vzniklé kružnice je parametr R_0 .

Tvar zavěšené kapky je závislý na jediném bezrozměrném parametru (Bondově čísle). Pokud je Bondovo číslo určeno společně s poloměrem kapky R_0 na jejím vrcholu, povrchové napětí (γ) se pak dopočítá z rovnice (2.19) [11].

$$Bo = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma} \quad (2.19)$$

2.8.2 Analýza profilu kapky (ADSA)

U této metody se povrchové napětí zjišťuje porovnáním skutečného profilu kapky visící na konci kapiláry s teoretickými profily získanými numerickou integrací Laplaceovy rovnice [1].



Obrázek 2.14 Porovnání skutečného a teoretického profilu kapky (upraveno) [11]

Teorie

Profil zavěšené kapky se řídí Young-Laplaceovou rovnicí (rovnice (2.20)) [11].

$$\gamma \cdot \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta\rho \cdot g \cdot z \quad (2.20)$$

Kde R_1 a R_2 jsou hlavní poloměry zakřivení, $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ je Laplaceův tlak přes rozhraní, $\Delta\rho = \rho_d - \rho$ je rozdíl hustot (ρ_d je hustota kapky a ρ je hustota kontinuální fáze).

Využitím osy symetrie může být Young-Laplaceova rovnice vyjádřena z hlediska válcových souřadnic r a z společně s tečným úhlem φ . Takto získáme Young-Laplaceovu rovnici jako sadu bezrozměrných diferenciálních rovnic ve smyslu délky oblouku měřeného od vrcholu kapky (rovnice (2.21), (2.22), (2.23) s počátečními podmínkami $r(0) = z(0) = \varphi(0) = 0$).

Pro $s = 0$ platí $\frac{d\varphi}{ds} = b$ [11] [13].

$$\frac{d\varphi}{ds} = 2b + cz - \frac{\sin \varphi}{r} \quad (2.21)$$

$$\frac{dr}{ds} = \cos \varphi \quad (2.22)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \varphi \quad (2.23)$$

$$c = \frac{\Delta\rho \cdot g}{\gamma} \quad (2.24)$$

Pomocí Young-Laplaceovy rovnice můžeme zjistit dodatečná data, jako je objem kapky V_d nebo povrch kapky A_d . Ty jsou dané rovnicemi (2.25) a (2.26) [11].

$$V_d = \pi \int r^2 \sin \varphi ds \quad (2.25)$$

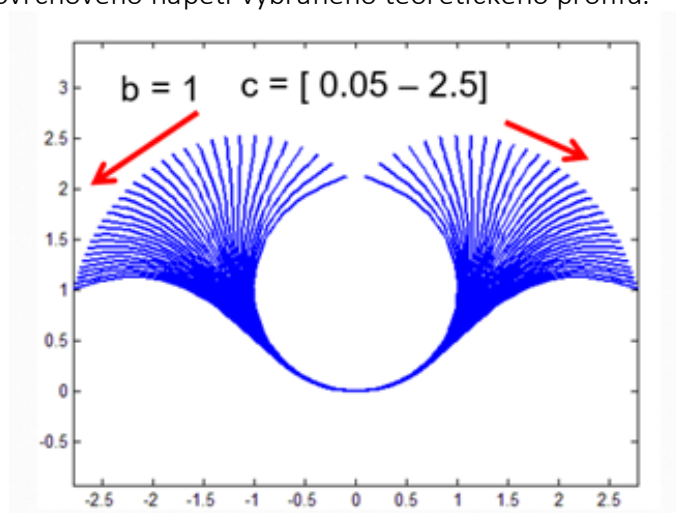
$$A_d = 2\pi \int r ds \quad (2.26)$$

Tato data umožňují sledovat další údaje o průběhu. Například sledování objemu kapky v průběhu času umožňuje vypočítat rychlost odpařování [11].

Teoretická podstata metody

ADSA se skládá ze tří modulů [13]:

- První modul generuje teoretické profily numerickou integrací Laplaceovy rovnice pro známé hodnoty hustoty, gravitace, povrchového napětí a zakřivení vrcholu kapky (viz obrázek 2.15).
- Druhým modulem je analýza obrazu, ve které jsou souřadnice profilu získány z obrazu kapky.
- Posledním modulem je optimalizační postup pro nalezení nejvhodnějšího teoretického profilu nejvíce podobného experimentálnímu profilu. Povrchové napětí se potom určí z hodnoty povrchového napětí vybraného teoretického profilu.



Obrázek 2.15 Teoretické profily kapky (upraveno) [14]

Optimalizace

Jakmile je získán experimentální profil kapky jako souřadnice hodnot s a z , teoretický profil je k němu připojen minimalizací součtu čtvercových reziduí.

Kde i -té reziduum e_i je definováno jako minimální euklidovská vzdálenost mezi bodem experimentálního profilu (r_i, z_i) a libovolným bodem teoretického profilu $(r(s), z(s))$. Rezidentní čtverec může být vyjádřen ve formě vodorovného e_i^r komponentu a vertikálního komponentu e_i^z (viz rovnice (2.27)) [11].

$$S_{\zeta} = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n \min\{e_i^r(s)^2 + e_i^z(s)^2\} \quad (2.27)$$

Omezení metody

Nevyhnutelným jevem je, že kapička bude termodynamicky poháněna k odpařování. Odpařování je významným problémem, který je třeba řešit. Měření objemu kapiček souběžně s povrchovým napětím je nezbytné [11].

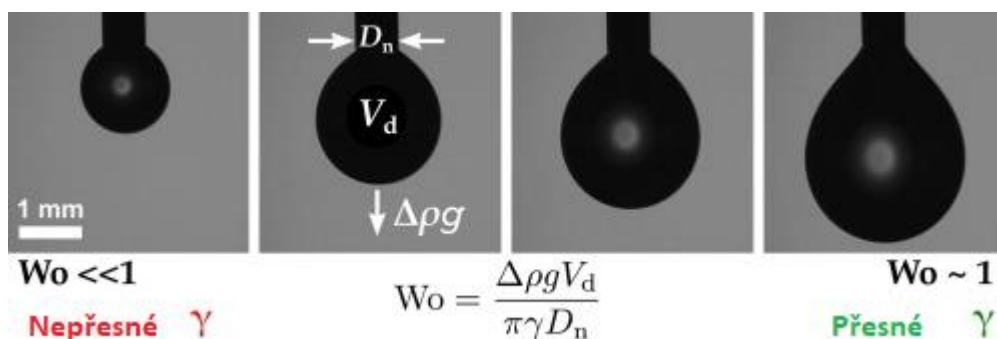
Věrnost, s jakou lze dosáhnout povrchového napětí, závisí na tom, jak přesně lze určit Bondovo číslo z experimentálních dat. Malé Bondovo číslo naznačuje, že povrchové síly převažují nad gravitačními silami, přičemž výsledný profil je jen nepatrně deformován od sférického tvaru [11].

Ve skutečnosti je kvůli určení přesnosti měření hlavním kritériem objem kapky. Aby se zohlednil tento objemový efekt, bylo zavedeno Worthingtonovo číslo (viz rovnice (2.28)). Jedná se o bezrozměrné číslo, které zvětší objem kapky V_d na teoretický maximální objem kapky V_{max} (viz rovnice (2.29)), který lze v systému udržet. D_n v rovnici (2.29) je průměr kapiláry.

$$Wo = \frac{V_d}{V_{max}} \quad (2.28)$$

$$V_{max} = \frac{\pi \cdot D_n \cdot \gamma}{\Delta \rho \cdot g} \quad (2.29)$$

Toto číslo může být použito jako kontrola po měření (viz obrázek 2.16), aby bylo zajištěno, že získané údaje jsou přiměřené a dostatečně přesné [11].



Obrázek 2.16 Přesnost měření povrchového napětí pomocí Worthingtonova čísla (upraveno) [11]

2.9 Metoda přisedlé kapky

Tato metoda je opět založena na analýze deformovaného tvaru kapky. Kapka měřené kapaliny se umístí na pevný podklad. Je doporučeno, aby tento podklad byl špatně smáčen měřenou kapalinou. Pomocí této techniky lze vypočítat kontaktní úhel i povrchové napětí.

Úhel smáčení (kontaktní úhel)

Úhel smáčení je vlastnost fázového rozhraní pevná látka-kapalina-plyn, která je přímo měřitelná. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená bodem styku s rozhraním. Pro jeho měření existuje mnoho metod, jednou z nich je i měření úhlu smáčení na kapce kapaliny umístěné na rovinném povrchu pevné látky. Úhel může být měřen buď přímo mikroskopem nebo lze snímat profil osvětlené kapky kamerou a úhel smáčení vyhodnotit na počítači [1].

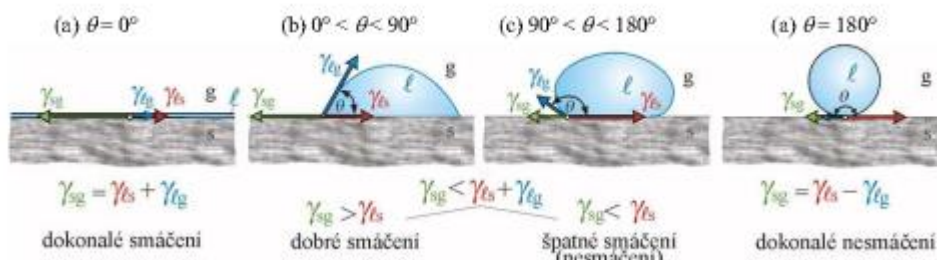
Kapka kapaliny na povrchu pevné látky

Pokud umístíme kapku kapaliny na povrch pevné látky mohou nastat dva případy [1].

- Kapalina se na povrchu rozestře do souvislé vrstvy a to pokud je povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina.
- V opačném případě kapka kapaliny zaujme na povrchu rovnovážný tvar, který je charakterizován kontaktním úhlem smáčení.

Podle velikosti úhlu smáčení mohou nastat tyto případy (viz obrázek 2.17) [1].

- Dokonalé smáčení
- Dobré smáčení
- Špatné smáčení
- Dokonalé nesmáčení



Obrázek 2.17 Případy smáčení podle velikosti úhlu smáčení [1]

2.9.1 Měření kontaktního úhlu

Obecně lze měření kontaktního úhlu rozdělit do tří generací [15].

- První generace využívá mikroskop s úhlovými indexy pro měření kontaktního úhlu pouze proložení tečny k povrchu kapky.
- Druhá generace využívá systém pro zachycení kapky na fotografii a vypočtením úhlu pomocí rovnice. Do této generace se řadí například metoda $\theta/2$ nebo metoda doplnění do kruhu.
- Třetí generace využívá analytický systém tvaru kapky (ADSA).

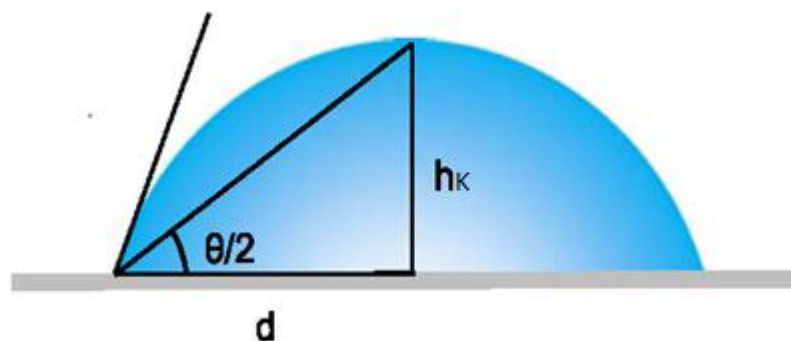
Metoda přímého měření pomocí teleskop-goniometru

Tato metoda využívá mikroskop opatřený úhlovými indexy. Celé zařízení se dále skládá z horizontální pevné desky, mikropipety k vytvoření kapky kapaliny a zdroje světla. Naměření kontaktního úhlu je jednoduše dosaženo proložením tečny k povrchu kapky [15].

Metoda $\theta/2$

V počátcích měření kontaktního úhlu byla využívána metoda $\theta/2$ (viz obrázek 2.18). Při této metodě je přisedlá kapka považována za část koule. Geometricky se dá kontaktní úhel (θ) vypočítat změřením výšky k vrcholu (h_K) a průměru přisedlé kapky (viz rovnice (2.30) [16]). Tato metoda se dá využít pouze, pokud je kapka malá, tedy dostatečně ovlivněna gravitací [16].

$$\frac{\theta}{2} = \tan^{-1}\left(\frac{h_K}{d}\right) \quad (2.30)$$



Obrázek 2.18 Metoda polovičního kontaktního úhlu (upraveno) [16]

Metoda doplnění do kružnice

Při této metodě se zachytí snímek přisedlé kapky. Poté se vykreslí základní linie jejího profilu. Podle této linie se doplní profil do kružnice, určí se její rovnice a z ní se poté dopočítá velikost kontaktního úhlu [15].

2.9.2 Výpočet povrchového napětí

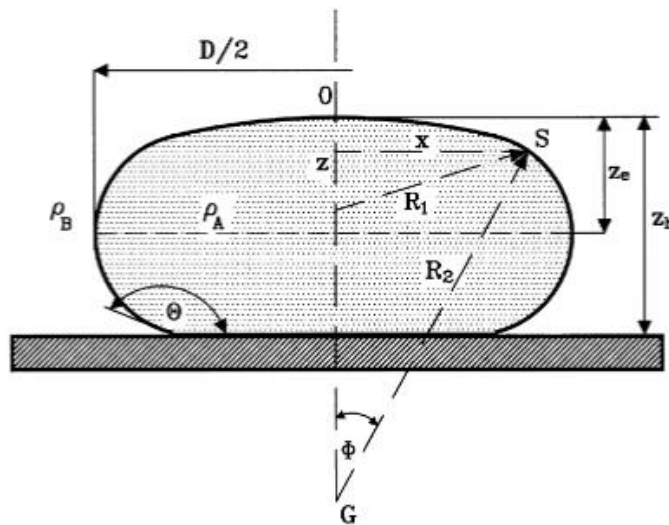
Analýza tvaru kapky

Při analýze obrazu kapky se musí najít největší horizontální průměr kapky D a vrchol kapky O (viz obrázek 2.19). Poté se změří vzdálenost z_e mezi vrcholem kapky a největším průměrem. Povrchové napětí lze dopočítat z rovnice (2.31) [4].

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot z_e^2}{2} \quad (2.31)$$

kde:

g	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-2}]$	je tíhové zrychlení,
γ	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	povrchové napětí,
$\Delta\rho$	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	rozdíl hustot kapky a okolní kapaliny,
z_e	$[\text{m}]$	vzdálenost mezi vrcholem a největším průměrem kapky.



Obrázek 2.19 Metoda přisedlé kapky [4]

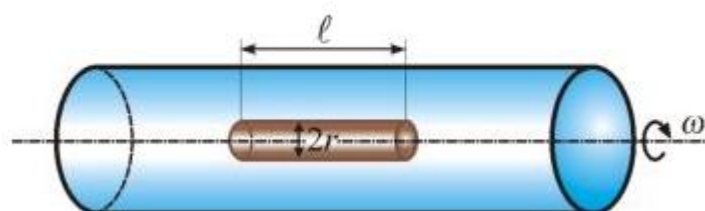
Analýza tvaru kapky-ADSA

Osově symetrická analýza tvaru kapky (ADSA) je jedna z nejpřesnějších technik pro měření kontaktního úhlu i povrchového napětí. Za předpokladu, že je kapka kapaliny osově symetrická, nalezneme ADSA teoretický profil kapky, který nejlépe odpovídá skutečnému profilu z fotografie kapky. Pomocí této metody se dá dopočítat povrchové napětí, kontaktní úhel, objem kapky a povrch kapky.

Tato analýza se dá využít pro metodu visící i přisedlé kapky [15].

2.10 Metoda rotující kapky

Tato metoda je založena na rotaci skleněné uzavřené trubičky kolem horizontální osy, ve které se otáčí malá kapka nemísitelné kapaliny (při měření mezifázového napětí), nebo bublina plynu (při měření povrchového napětí), suspendovaná v druhé kapalině (viz obrázek 2.20) [17].



Obrázek 2.20 Metoda rotující kapky [2]

Tato technika se opírá o skutečnost, že gravitační zrychlení má jen malý vliv na tvar kapky suspendované v kapalině. Při nízkých rychlostech otáčení bude mít kapka elipsoidní tvar, ale pokud je rychlost otáčení dostatečně velká, kapka bude mít tvar válcový. Prodloužení bubliny se zastaví, právě když jsou odstředivé síly vyrovnány působením sil povrchového napětí [17].

Při tomto stavu poloměr válcovité kapky, rozdíl hustot mezi kapkou a okolní kapalinou a rychlost otáčení určují mezifázové (povrchové) napětí (viz rovnice (2.32)) [4],

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot \omega^2}{4} \cdot R^3 \quad (2.32)$$

kde:

$\Delta\rho$	[kg·m ⁻³]	je rozdíl hustot kapky a okolní kapaliny,
R	[m]	poloměr kapky,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
ω	[rad·s ⁻¹]	úhlová rychlost trubičky.

Hlavní výhodou této metody je, že lze měřit velmi malá povrchová napětí (< 1 mN·m⁻¹). Na druhé straně je problematické určit přesný průměr deformované kapky. Při konstrukci přístroje se může vyskytovat řada problémů, především porušení „gyrostatické rovnováhy“, tj. posun kapky lehčí kapaliny vzhledem k těžší fázi mimo osu rotace [2].

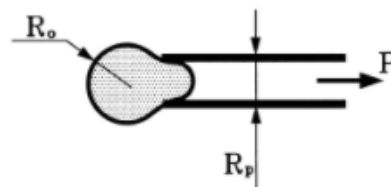
2.11 Metoda využívající mikropipety

Tato metoda slouží pro přímé měření povrchového napětí při malém množství kapaliny. Při této metodě je kapka nejprve zachycena na konci skleněné mikropipety a poté do ní nasáta (viz obrázek 2.21). Povrchové napětí je potom vypočítáno z minimálního podtlaku potřebného k vytvoření polokulového profilu kapaliny v mikropipetě dle rovnice (2.33) [4],

$$\gamma = \frac{\Delta p}{2 \cdot \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_o} \right)} \quad (2.33)$$

kde:

R_o	[m]	je poloměr vnější části kapky,
R_p	[m]	vnitřní poloměr mikropipety,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
Δp	[Pa]	rozdíl atmosférického tlaku a tlaku uvnitř kapiláry.



Obrázek 2.21 Metoda využívající mikropipety [4]

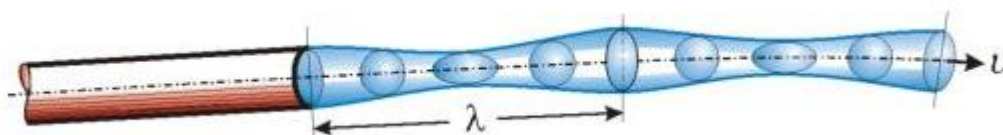
Pokud tato metoda selže, například nedojde k vytvoření polokulovitého profilu, je možnost využít dvou mikropipet (viz obrázek 2.22). Mezi obě mikropipety se vloží kapka měřené kapaliny a zaznamenává se síla potřebná k odtržení mikropipet od kapky [4].



Obrázek 2.22 Využití dvou mikropipet [4]

2.12 Metoda oscilujícího proudu

Tato metoda je založena na vypouštění proudu kapaliny z trysky eliptickým otvorem do vzduchu nebo do druhé kapaliny, to vytváří proud s vlastnostmi stojatých vln. Působením povrchových sil, které se snaží dodat paprsku tvar válce s kruhovým průřezem, a setrvačných sil vznikají příčné oscilace. Tím dojde k překmitu přes kruhový tvar opět do tvaru eliptického, přičemž se postupně zaměňují delší a kratší osy elipsy (viz obrázek 2.23) [2].



Obrázek 2.23 Metoda oscilujícího proudu [2]

Hodnotu povrchového napětí lze určit z délky vlny na povrchu proudu kapaliny (ta se stanovuje optickými metodami) a objemové rychlosti proudění kapaliny (viz rovnice (2.34)),

$$\gamma = \frac{4 \cdot \rho \cdot v^2 \cdot (1 + 37b^2/24r_s^2)}{6 \cdot r_s \cdot \lambda^2 \cdot (1 + 5\pi^2/3\lambda^2)} \quad (2.34)$$

kde:

λ	[m]	je vlnová délka,
r_s	[m]	součet minimálního a maximálního poloměru proudu,
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí,
b	[m]	rozdíl minimálního a maximálního poloměru proudu,
v	[m·s ⁻¹]	objemová rychlost proudění,
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota kapaliny.

Metoda je vhodná pro rutinní laboratorní stanovení dynamických povrchových napětí v případech, kdy není důležitá přesnost absolutní hodnoty napětí. Největší nevýhodou této metody je spotřeba obrovského množství kapaliny [18].

3 Volba metody

Cílem této bakalářské práce je vybrat jednu z metod uvedených v rešerši a tu poté odzkoušet na vybraných kapalinách. Vybraná metoda by měla být finančně dostupná, dostatečně přesná a snadno realizovatelná. Z důvodu finanční dostupnosti celé aparatury by bylo vhodné vybrat metodu využívající stávajícího vybavení laboratoře. Nabízí se vybrat jednu z optických metod, protože mezi využitelné a dostupné vybavení laboratoře patří vysokorychlostní kamera a zdroj osvětlení.

V této kapitole jsou všechny metody uvedené v rešerši zhodnoceny, a to hlavně z hlediska použitelnosti pro tuto práci.

Metoda Wilhelmyho destičky

Metoda Wilhelmyho destičky se zprvu zdá snadno realizovatelná, ale její větší nevýhodou je pořizovací cena měřící sondy. Navíc snímané síly jsou velice malé a pro přesné měření je potřeba vhodného tensometru. Tyto nevýhody platí i pro ostatní metody využívající rovnováhu sil, jako je metoda Du Noüyova kroužku a Du Noüy-Paddayovy tyčky.

Metoda maximálního tlaku bubliny

Metoda maximálního tlaku bubliny je jedna z výpočtově jednodušších metod. Do výpočtu ovšem vstupuje hodnota tlaku, která musí být měřena pomocí přesného snímače, s čímž opět souvisí vysoká pořizovací cena.

Metoda rostoucí kapky

Metoda rostoucí kapky vyžaduje záznam tlaku i změny geometrie kapky. Navíc se využívá pro měření dynamického povrchového napětí a pro tuto práci tedy není relevantní.

Metoda kapilárního výstupu

Metoda kapilárního výstupu je poměrně slibnou a jednoduchou metodou. Do výpočtu ovšem vstupuje velikost kontaktního úhlu. Jelikož neexistují tabulky velikosti tohoto úhlu pro různé kapaliny, je třeba tento úhel měřit ze zaznamenaného obrazu. Dalším problematickým parametrem je výška sloupce kapaliny, ta musí být také změřena. Automatická analýza obrazu by byla velice obtížná a analýza by pravděpodobně musela být prováděná manuálně.

Metoda objemu kapky

Metoda objemu kapky je vysoce citlivá na okolní vibrace a proudění. Proto vyhodnocení objemu případně hmotnosti je velice obtížné.

Metoda rotující kapky

Metoda rotující kapky se využívá pro velmi malá povrchová napětí ($< 1 \text{ mN/m}$), proto pro tuto práci není vhodná.

Metoda s mikropipetami

Metoda s mikropipetami není natolik komerčně využívána. Je důležitá hlavně pro případy, kdy je kapalina cenná a pro měření lze použít pouze malé množství.

Metoda oscilace proudu

Z výběru můžeme také vyloučit metodu oscilace proudu kapaliny, protože spotřeba kapaliny u této metody je příliš velká. Metoda je využívána pro měření dynamického povrchového napětí, proto pro tuto práci není relevantní.

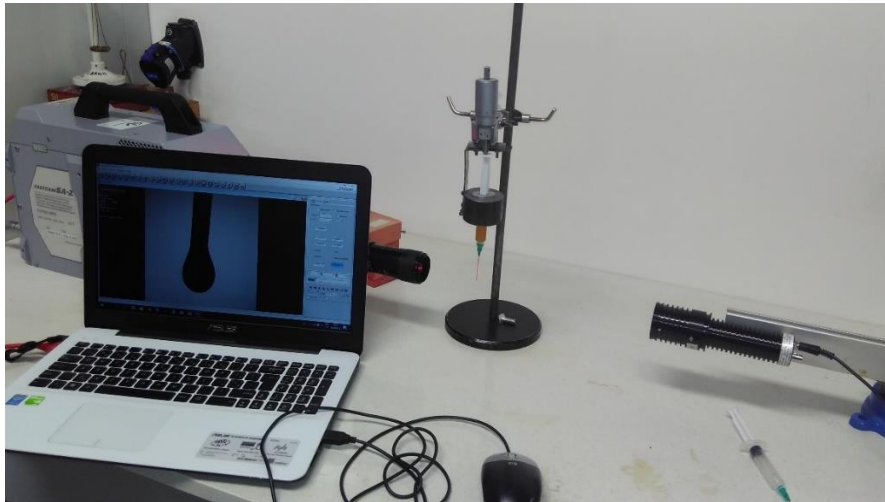
Metoda visící a přisedlé kapky

V úvahu tedy přicházejí metody založené na deformaci kapek vlivem gravitační síly: metoda visící kapky a metoda přisedlé kapky. Tyto metody jsou náročné pouze z hlediska vyhodnocení zaznamenaného profilu kapky. K tomuto účelu jsou ovšem volně dostupné programy, které zjistí tvar kapky a následně vyhodnotí povrchové napětí. Dalším úskalím těchto metod je potřeba vhodného záznamového zařízení, které je samozřejmě velice nákladné. Toto zařízení je však součástí vybavení laboratoře sprejů a trysek a je možné ho využít. Pro měření je také potřebné zkonstruovat vhodnou aparaturu, to se týká například jehly, kartuše a mikro-posuvu. Tato investice je ovšem znatelně nižší než u ostatních metod.

Zvolenou metodou je tedy metoda visící kapky. Metoda přisedlé kapky je také použitelná, ale z důsledku menšího počtu podkladů je metoda visící kapky přijatelnější.

4 Aparatura pro měření analýzou profilu kapky (ADSA)

Aparatura pro měření metodou visící kapky se skládá z nerezové jehly, kartuše, kamery, zdroje světla a popřípadě programu vyhodnocujícího profil kapky z obrazu (viz obrázek 4.1). Níže je popsáno vybavení, které bylo využito při tomto měření.



Obrázek 4.1 Aparatura sestavená v laboratoři sprejů a trysek

4.1 Jehly a kartuše

Požadavky při výběru jehly byly nerezový materiál, vhodný průměr okolo 1,5 mm, snadné uchycení k dávkovači (kartuši), rovný konec jehly a dostupná cena. Tyto požadavky splnily dávkovací jehly s plastovým nábojem a závitem typu Luer Lock, který umožňuje pevné a přesné uchycení ke kartuši (viz obrázek 4.2). Tyto jehly jsou určeny pro průmyslové využití, jako například dávkování lepidel, silikonu, rozpouštědel a maziv. Výhodou těchto jehel je snadná dostupnost v ČR. Z tohoto druhu jehel byly vybrány jehly o délce 1 palce a vnějších průměrech 0,9; 1,27 a 1,82 od prodejce NETtechnik v.o.s.



Obrázek 4.2 Dávkovací jehla [19]

Od stejného prodejce byly nakoupeny i dávkovací kartuše s ručním pístem (viz obrázek 4.3), které se dají pevně spojit s jehlou pomocí závitů Luer Lock.



Obrázek 4.3 Dávkovací kartuše [19]

4.2 Kamera a světlo

Záznam profilu kapky byl proveden vysokorychlostní kamerou Photron SA-Z vybavenou mikroskopickým objektivem Navitar 12X. Snímkovací frekvence kamery byla zvolena 60 snímků za vteřinu a rozlišení výstupního obrazu 1024 x 1024 px. Při měření bylo použito zadní osvětlení (stínograf) pomocí LED světla HPLS-36DD18B (Lightspeed Technologies).

4.3 Program

Pro měření byla vybrána metoda ADSA. Je to jedna z nejpřesnějších technik měření povrchového napětí kapalin, která využívá automatickou analýzu obrazu (viz kapitola 2.8.2). To ulehčuje práci i omezuje vznik chyb způsobených manuálním měřením. Naprogramování takového programu vyžaduje velké znalosti a zkušenosti. Existují však open source programy, které jsou volně ke stažení a poskytnuty k dalšímu užívání.

OpenDrop

Pro experiment byl vybrán program OpenDrop v1.1 Angelshark. OpenDrop je plnohodnotný volně šiřitelný program umožňující analýzu profilů zavěšených kapek pro získání povrchového a mezifázového napětí pomocí ADSA.

OpenDrop byl vyvinut týmem v Melbourne, který pracoval ve třech hlavních institucích: Univerzita Monash (Fakulta chemie), Melbournská univerzita (Katedra matematiky a statistiky a Katedra chemického a biomolekulárního inženýrství) a CSIRO. Autoři a správci kódu jsou Dr. Michael Neeson, Joe Berry a Rico Tabor [11].

Tato verze OpenDropu pracuje na systémech Windows, MacOS a Linux.

Podrobný návod k měření programem OpenDrop je dostupný na internetové stránce:

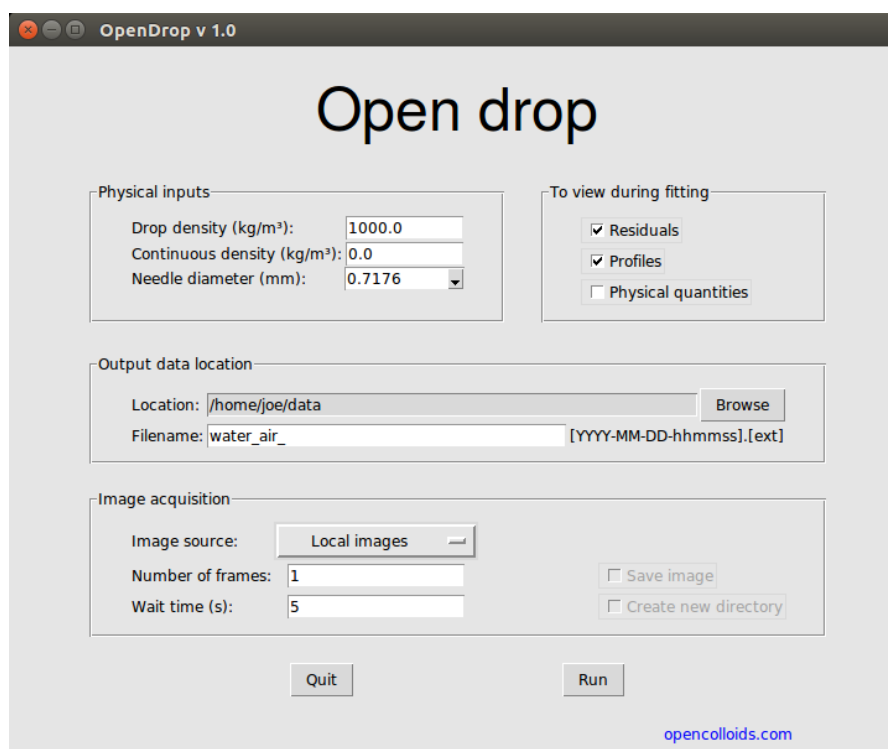
<http://nbviewer.jupyter.org/github/ricotabor/opendrop/blob/master/manual/manual.ipynb>

Program ke stažení a kód programu je dostupný z:

<https://sites.google.com/site/opencolloids/>

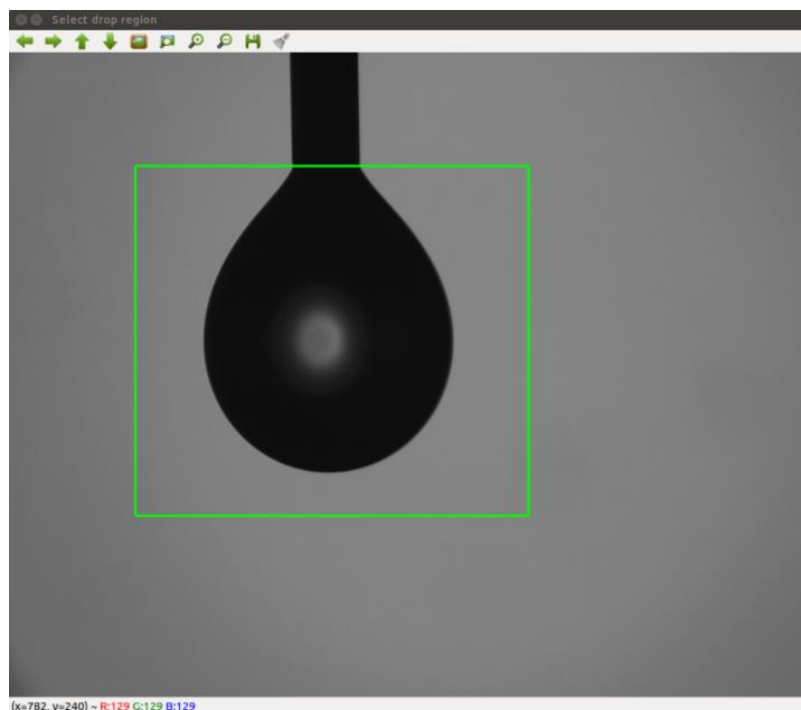
Popis měření v programu OpenDrop

Po spuštění programu se zobrazí úvodní okno (viz obrázek 4.4), kde se vyplní hodnoty hustoty kapaliny, hustoty okolí a vnější průměr jehly. Dále se vybere umístění uložení výsledků a zdroj výběru obrázku. Spustí se tlačítkem run.



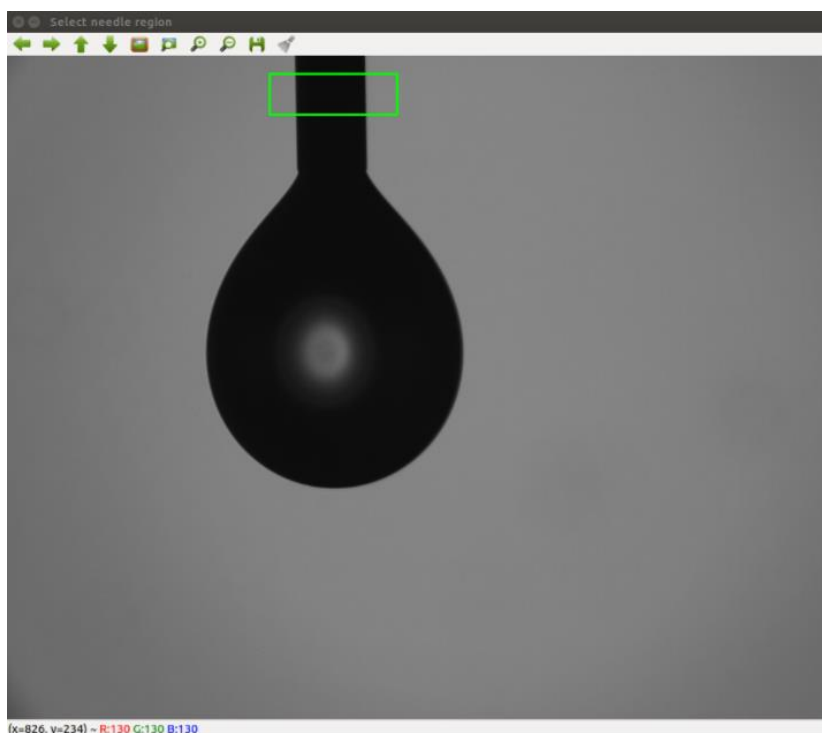
Obrázek 4.4 Úvodní okno OpenDrop [20]

Poté se otevře prohlížeč souborů a je potřeba vybrat požadovaný snímek. Ten se otevře v novém okně a zároveň jsme vyzváni k označení oblasti kapky (viz obrázek 4.5).



Obrázek 4.5 Výběr oblasti kapky [20]

Následně úplně stejným způsobem označíme oblast jehly (viz obrázek 4.6).



Obrázek 4.6 Výběr oblasti jehly [20]

Po potvrzení se zobrazí okna s výsledky a označeným profilem kapky. Výsledky se uloží do textového souboru spolu s doplňujícími výpočty, jako je například objem a povrch kapky.

5 Výsledky ověřujícího měření

Po volbě vhodné metody bylo třeba sestavit měřící aparaturu a ověřit její funkci pomocí porovnání naměřených hodnot povrchového napětí a hodnot známých z literatury. Poté provést analýzu odchylek a chyb a na základě nich popřípadě aparaturu upravit.

5.1 Použité kapaliny

Povrchové napětí většiny kapalin se pohybuje v rozmezí 15-75 mN/m. Mezi kapaliny s vyšším povrchovým napětím patří voda (72,75 mN/m [21]). Jednu z nižších hodnot povrchového napětí vykazuje isopropanol (21,4 mN/m [22]). Mezi hodnotami vody a isopropanolu leží hodnota povrchového napětí glycerolu (62,5 mN/m [21]). Pro ověřující měření byly tedy vybrány tyto tři zmíněné kapaliny: isopropanol, glycerol a voda. Důvodem bylo pokrytí širokého rozsahu hodnot povrchového napětí a dostupnost těchto kapalin. Tabulka 5.1 obsahuje hodnoty hustot a povrchových napětí kapalin, které jsou uváděné v literatuře (hodnoty platí pro teplotu 20 °C). Tyto hodnoty byly použity při následujících výpočtech a srovnáních.

Tabulka 5.1 Hodnoty hustoty a povrchového napětí uváděné v literatuře

teplota	20°C	
veličiny	hustota (kg/m ³)	povrchové napětí (mN/m)
voda	998 [23]	72,75 [21]
glycerol	1261 [23]	62,5 [21]
isopropanol	785 [22]	21,4 [22]
vzduch	1,2047 [24]	-

5.2 Vliv průměru jehly

Pro měření byly vybrány jehly o délce 1 palce a vnějších průměrech 0,9; 1,27 a 1,82 mm. Pracovně byly tyto jehly pojmenovány SSS14, SSS18, SSS20 (podle BWG). Cílem tohoto měření bylo zjistit, zda průměr jehly bude mít vliv na výslednou hodnotu povrchového napětí a popřípadě vybrat pouze jeden průměr jehly pro další měření. Hodnoty povrchového napětí byly naměřeny pro všechny tři testované kapaliny na všech třech jehlách.

Pro každý průměr jehly bylo provedeno 5 měření. Z těchto měření byla zjištěna maximální a minimální hodnota, variační rozpětí (rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou), směrodatná odchylka a průměrná relativní odchylka od hodnoty uvedené v literatuře (průměr relativních odchylek jednotlivých měření).

Úkolem tohoto měření bylo vybrat jehlu, která bude vykazovat nejmenší variační rozpětí, směrodatnou odchylku a průměrnou relativní odchylku (v tabulce (viz tabulka 5.2) jsou tyto hodnoty označeny zeleně).

Tabulka 5.2 Vliv průměru jehly na povrchové napětí (hodnoty jsou v mN/m)

KAPALINA	VODA			ISOPROPANOL			GLYCEROL		
OZNAČENÍ JEHLY	SSS14	SSS18	SSS20	SSS14	SSS18	SSS20	SSS14	SSS18	SSS20
MAX	72,22	71,71	71,20	20,61	20,91	20,41	60,85	62,98	63,75
MIN	70,79	70,76	69,38	19,82	20,33	19,94	60,13	62,02	53,85
VARIAČNÍ ROZPĚTÍ	1,43	0,96	1,82	0,79	0,59	0,47	0,73	0,95	9,89
SMĚRODATNÁ ODCHYLKA	0,53	0,38	0,59	0,29	0,21	0,17	0,28	0,35	3,31
PRŮMĚRNÁ RELATIVNÍ ODCHYLKA	1,80 %	2,08 %	3,50 %	4,9 %	3,41 %	6,03 %	3,3 %	0,5 %	5,0 %

Předpokladem tohoto ověřujícího měření bylo, že průměr jehly by neměl mít vliv na vypočtené povrchové napětí, protože průměr je jedním ze vstupních parametrů výpočtu.

U dvou kapalin ze tří vyšla nejmenší relativní odchylka u jehly SSS18, ovšem rozdíly mezi relativními odchylkami jednotlivých jehel byly v řádech jednotek procent, což je přípustné. Hodnoty variačního rozpětí a směrodatných odchylek pro různé jehly nejsou jednoznačně určující, však hodnoty se liší pouze v řádech desetín. Z výsledků tohoto měření je patrné, že velikost průměru jehly na výslednou hodnotu povrchového napětí nemá vliv, což potvrzuje původní předpoklad. Jehla SSS18 vykazovala sice nejmenší relativní odchylku, ale vybrána byla i z důvodu nejsnadnějšího vytváření kapky na konci této jehly.

5.3 Vliv času

Toto měření bylo provedeno pro ověření, zda se profil kapky a z ní zjištěné povrchové napětí změní v průběhu krátkého časového úseku. Snímkovací frekvence kamery byla 60 snímků za vteřinu. Při této frekvenci bylo pro každou sekvenci nasnímáno 50 snímků. Pro všechny tři kapaliny bylo provedeno měření s jehlou SSS18.

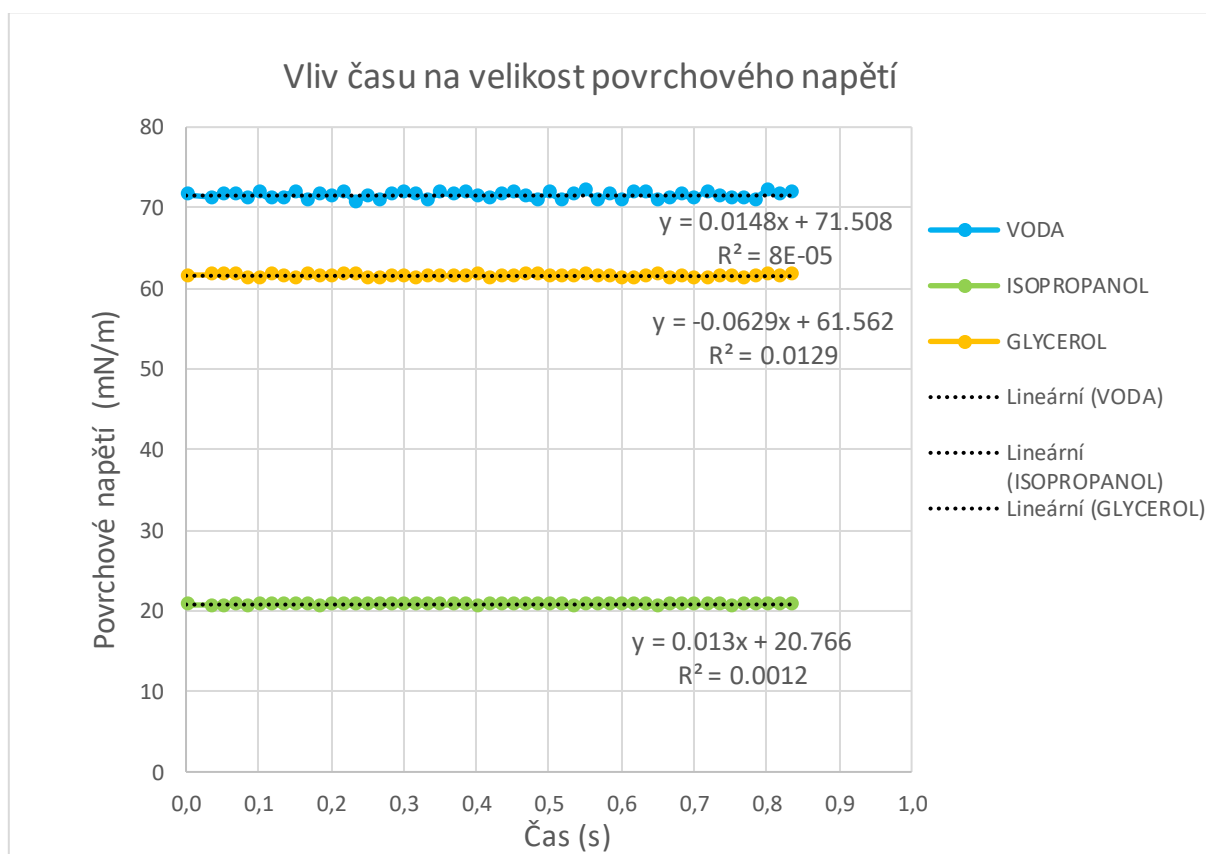
Při tomto měření bylo diskutováno, zda je nutné provádět analýzu každého snímku sekvence nebo lze vyhodnotit pouze jeden vybraný snímek, aniž by vznikla chyba měření nebo procentuální odchylka.

Největší variační rozpětí hodnot sekvence vykazovala voda (1,37 mN/m), což dává procentuální odchylku mezi maximální a minimální hodnotou povrchového napětí 1,9 %. Nejmenší variační rozpětí měl isopropanol (0,30 mN/m), procentuální odchylka je 1,4 %. To znamená, že při analýze celé sekvence může být mezi hodnotami jednotlivých snímků maximální odchylka kolem 2 %. Tyto odchylky hodnot povrchového napětí jsou ještě přijatelné. Není tedy třeba analyzovat celou sekvenci, ale lze vybrat pouze jeden snímek pro vyhodnocení povrchového napětí.

Tabulka 5.3 Hodnoty povrchového napětí z měření sekvence

	VODA	ISOPROPANOL	GLYCEROL
MAX	72.15	20.84	61.73
MIN	70.79	20.54	61.31
VARIAČNÍ ROZPĚTÍ (MAX-MIN)	1.37	0.30	0.42
PROCENTUÁLNÍ ODCHYLKA	1.9 %	1.4 %	0.7 %
SMĚRODATNÁ ODCHYLKA	0.39	0.09	0.13

Z grafu (viz obrázek 5.1) je také vidět, že vliv času na hodnotu povrchového napětí je nepatrný. Hodnota koeficientu determinace R^2 je u všech kapalin blízko nule, neexistuje tedy lineární korelace mezi časem a povrchovým napětím. To potvrzuje, že snímání delších sekvencí je zbytečné. Výhodnější je vytvořit a nasnímat více kapek měřené kapaliny, než snímat pouze jednu kapku po delší dobu, a to i z důvodu snadnějšího odhalení případné chyby měření.

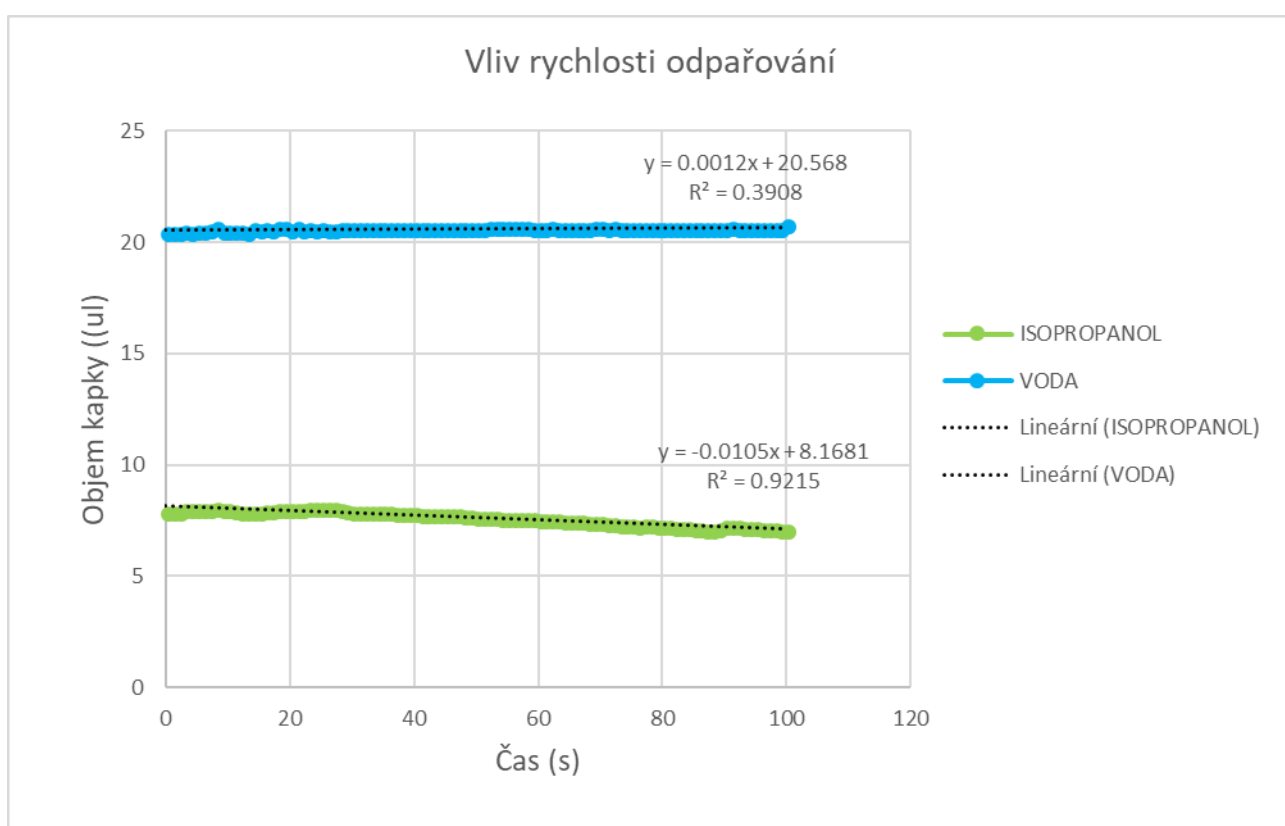


Obrázek 5.1 Graf vlivu času na povrchové napětí

5.4 Vliv rychlosti odpařování

Kapka kapaliny vytvořená na konci jehly bude termodynamicky poháněna k odpařování. Díky tomuto jevu je potřebné měřit objem kapky současně s povrchovým napětím. Pro pozorování tohoto jevu byly vybrány kapaliny isopropanol a voda. Isopropanol je více volatilní než voda a měl by mít tedy větší tendenci se v průběhu času odpařovat a měnit objem kapky.

Z grafu (viz obrázek 5.2) je patrné, že voda vykazuje stálejší objem než isopropanol. Koeficient determinace u isopropanolu je 0,9215, což značí vyšší korelaci mezi časem a objemem než u vody. U isopropanolu však dochází k výraznějšímu poklesu objemu až po 30 sekundách. Takto dlouhé sekvence měření byly v předešlé kapitole (viz kapitola 5.3) označeny za nevýhodné. Vliv rychlosti odpařování je tedy významný při vyhodnocování delších sekvencí, tam je současná analýza změny objemu kapky a povrchového napětí potřebná.



Obrázek 5.2 Graf vlivu rychlosti odpařování

5.5 Vliv velikosti kapky

Při tomto měření bylo zjišťováno, jaké velikosti má kapka dosáhnout, aby měření bylo dostatečně přesné. U glycerolu a vody byla nasnímána delší sekvence, od vytváření kapky až po odtržení kapky od konce jehly. Pro měření povrchového napětí a objemu kapky bylo vybráno 6 odlišných velikostí kapek.

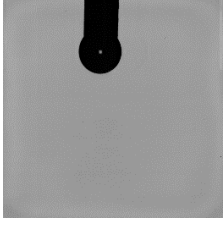
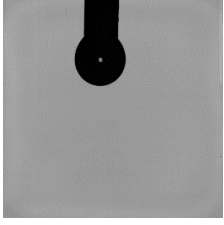
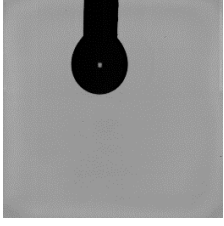
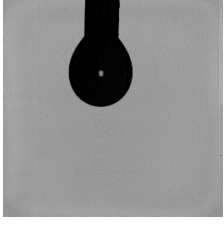
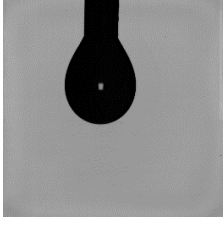
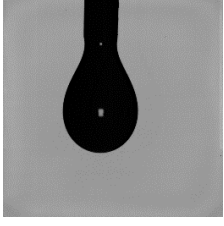
Hlavním kritériem pro přesnost měření je právě objem kapky. Velikost kapky musí být dostatečně velká, protože gravitační účinky poté nejsou zanedbatelné. Pro zohlednění a kontrolu tohoto objemového efektu bylo zavedeno Worthingtonovo číslo. Je to bezrozměrné číslo, které je podílem změřeného objemu kapky a teoretického maximálního objemu kapky. Pokud je tedy toto číslo rovno 1, je objem vytvořené kapky teoreticky maximální. Worthingtonovo číslo by se tedy nemělo výrazně blížit nule.

Další kontrolní číslo je Bondovo. Toto číslo určuje míru deformace kapky. Při malém Bondově čísle (blížíci se nule) je profil kapky pouze mírně deformován od sférického tvaru a měření je tak nepřesné.

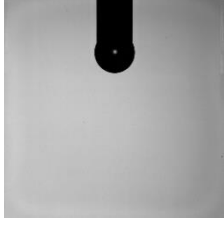
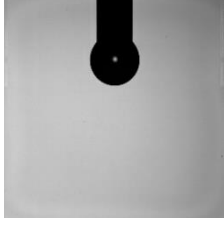
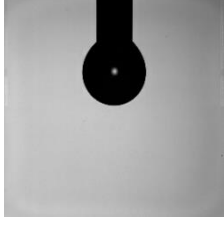
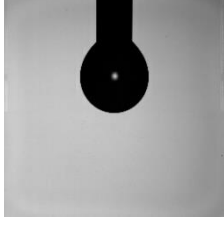
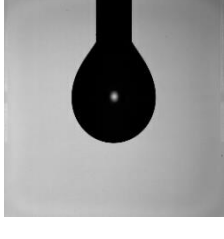
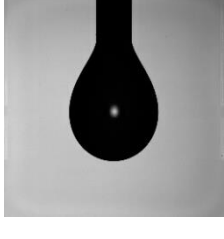
Rozhodujícím parametrem u tohoto měření byla nejmenší relativní odchylka od hodnoty z literatury. Tuto hodnotu u obou kapalin splnila kapka, která měla velký objem, ale ještě nedošlo k vytvoření krčku u konce jehly (viz tabulka 5.4 a tabulka 5.5 obrázek číslo 5). Worthingtonovo i Bondovo číslo s rostoucím objemem také roste. U kapky číslo 5, která vykazuje nejmenší relativní odchylku, vychází u obou kapalin Worthingtonovo číslo okolo 0,6 a Bondovo číslo 0,3. Obě tato čísla se výrazně neblíží nule a kapka číslo 5 může být označena za dostatečně objemnou i deformovanou pro přesnou analýzu povrchového napětí.

Při dalších měřeních je tedy třeba zachytit co největší kapku protáhlou ve svislém směru, než se začne u konce jehly vytvářet krček.

Tabulka 5.4 Vliv velikosti kapky na povrchové napětí (glycerol)

GLYCEROL	Objem (ul)	Worthingtonovo číslo (-)	Bondovo číslo (-)	Povrchové napětí (mN/m)	Relativní odchylka (%)	Obrázek kapky	Číslo obrázku
	2,06	0,13	0,16	47,49	31,6 %		1
	3,77	0,20	0,18	57,67	8,4 %		2
	5,38	0,28	0,22	58,57	6,7 %		3
	8,10	0,41	0,26	61,70	1,3 %		4
	12,21	0,60	0,31	62,90	0,6 %		5
	15,61	0,75	0,33	64,59	3,2 %		6

Tabulka 5.5 Vliv velikosti kapky na povrchové napětí (voda)

VODA	Objem (ul)	Worthingtonovo číslo (-)	Bondovo číslo (-)	Povrchové napětí (mN/m)	Relativní odchylka (%)	Obrázek kapky	Číslo obrázku
	1,38	0,08	0,12	40,90	43,8 %		1
	2,76	0,10	0,11	66,64	8,4 %		2
	6,43	0,24	0,18	66,19	9,0 %		3
	8,44	0,30	0,19	70,21	3,5 %		4
	17,08	0,59	0,28	71,25	2,1 %		5
	20,97	0,73	0,31	69,85	4,0 %		6

6 Výsledky referenčního měření

Po zvážení všech zkoumaných vlivů bylo provedeno referenční měření. Cílem tohoto měření bylo naměřit hodnoty povrchového napětí pro více kapalin, a tak ověřit přesnost měření sestavené aparatury. Pro každou kapalinu byla provedena 3 měření.

Použité kapaliny

V tabulce (viz tabulka 6.1) jsou uvedeny hodnoty hustot a povrchových napětí kapalin, které jsou uváděné v literatuře (hodnoty platí pro teplotu 20 °C). Tyto hodnoty jsou použity ve výpočtech a srovnáních.

Tabulka 6.1 Použité kapaliny (referenční měření)

TEPLOTA	20°C	
VELIČINY	HUSTOTA (kg/m ³)	POVRCHOVÉ NAPĚTÍ (mN/m)
VODA	998 [23]	72,75 [21]
ISOPROPANOL	1261 [23]	62,5 [21]
GLYCEROL	785 [22]	21,4 [22]
ACETON	789,9 [23]	23,3 [21]
TOLUEN	867 [23]	28,4 [21]
PARAFÍNOVÝ OLEJ	857 [25]	28,09 [25]
P-CYMENE	850 [26]	26,5 [27]
SEBACATE	914 [28]	32,4 [29]
KEROSIN	805 [30]	23-32 [30]
LEHKÝ TOPNÝ OLEJ	910 [31]	30,9 [32]
ANISOVÝ OLEJ	985 [33]	nenalezeno

Výsledky

Hlavním sledovaným parametrem zde byla průměrná odchylka od hodnoty uváděné v literatuře. Z tabulky (viz tabulka 6.2) je vidět, že největší odchylku vykazoval parafínový olej 8,6 %. Nejmenší potom glycerol 0,4 %. Větší odchylky mohou být způsobeny například tím, že kapalina od různých výrobců může mít trochu jiné vlastnosti. Další možností vzniku odchylky je, že hodnota hustoty nebo povrchového napětí z literatury není přesná. Tyto veličiny se v různých literárních pramenech liší, a to až v řádech jednotek. Odchylka může být způsobená i vlivy působícími na aparaturu například náklon jehly nebo znečištění jehly.

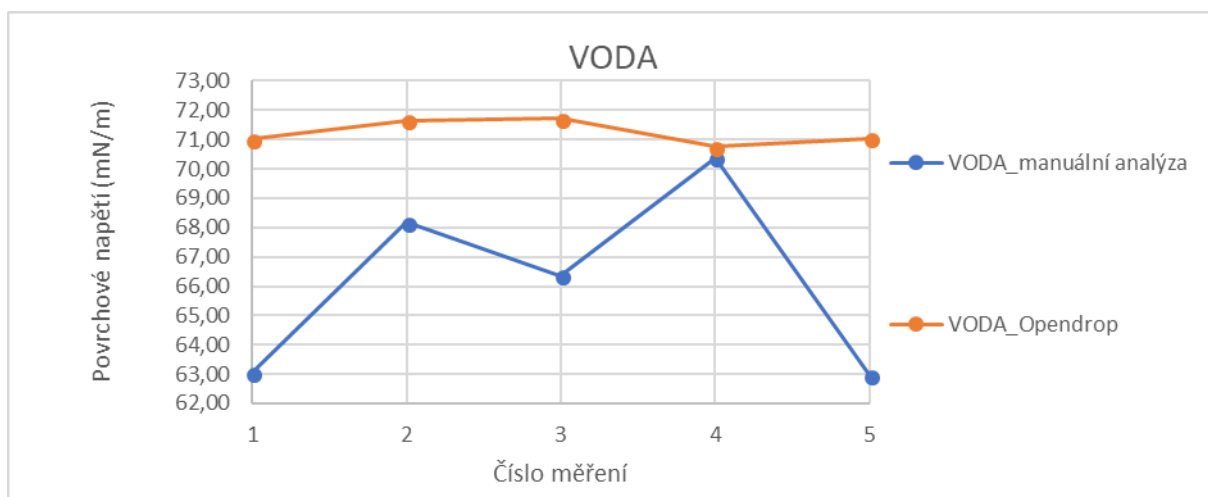
Pro účely použití v laboratoři sprejů je odchylka okolo 8 % ještě v míře tolerance. Tuto přesnost splnily všechny měřené kapaliny kromě parafínového oleje. I přesto lze sestavenou aparaturu navrhnout pro měření povrchového napětí kapalin.

Tabulka 6.2 Výsledky referenčního měření

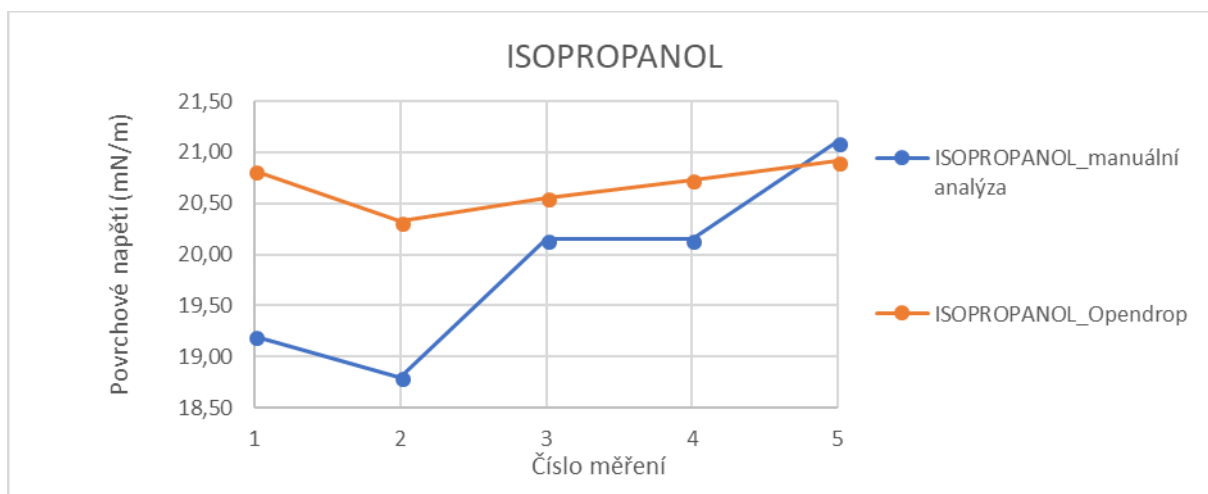
KAPALINY	HODNOTY PRO POVRCHOVÉ NAPĚTÍ				
	MAX	MIN	VARIAČNÍ ROZPĚTÍ	SMĚRODATNÁ ODCHYLKA	PRŮMĚRNÁ RELATIVNÍ ODCHYLKA
VODA	71,71	71,02	0,69	0,31	1,8 %
ISOPROPANOL	20,91	20,73	0,69	0,07	2,7 %
GLYCEROL	62,74	62,19	0,55	0,23	0,4 %
ACETON	23,76	23,55	0,21	0,09	1,5 %
TOLUEN	26,98	26,26	0,72	0,31	6,0 %
PARAFÍNOVÝ OLEJ	28,81	28,71	0,11	0,04	8,6 %
P-CYMENE	27,49	27,01	0,48	0,20	3,0 %
SEBACATE	30,24	30,17	0,07	0,03	6,8 %
KEROSIN	23,53	22,89	0,64	0,29	1,6 %
LEHKÝ TOPNÝ OLEJ	28,76	28,48	0,28	0,11	7,3 %
ANISOVÝ OLEJ	25,46	22,20	3,25	1,40	-

7 Porovnání výsledků získaných automatickou a manuální analýzou

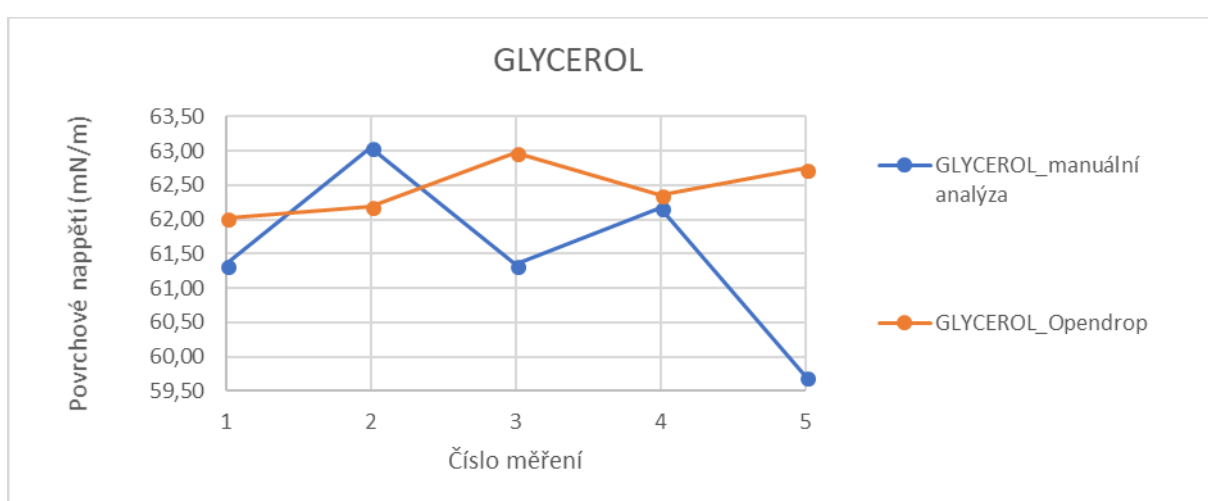
V této kapitole jsou porovnány výsledky měření pomocí softwaru Opendrop s výsledky získanými manuální analýzou. Manuální analýza byla prováděna pomocí pravítka, kdy z fotky byly odečteny průměry kapky a vypočítáno povrchové napětí pomocí rovnice (2.17). Touto metodou bylo provedeno 5 měření pro každou kapalinu. Na následujících grafech je zobrazeno porovnání výsledků povrchového napětí získaných měřeními v Opendropu s výsledky získanými manuální analýzou. Z grafů (viz obrázek 7.1, obrázek 7.2, obrázek 7.3) je patrné, že u všech kapalin vykazuje povrchové napětí zjištěné manuální analýzou větší směrodatnou odchylku. To může být způsobené nepřesným odečtením parametrů kapky.



Obrázek 7.1 Porovnání výsledků měření manuální analýzou a pomocí Opendropu (pro vodu)



Obrázek 7.2 Porovnání výsledků měření manuální analýzou a pomocí Opendropu (pro isopropanol)



Obrázek 7.3 Porovnání výsledků měření manuální analýzou a pomocí Opendropu (pro glycerol)

V následující tabulce jsou výsledky získané manuální analýzou. Při porovnání hodnot získaných manuální analýzou s hodnotami získanými programem Opendrop (viz tabulka 6.2) je zřejmé, že hodnoty vykazují větší průměrnou relativní odchylku. Ovšem relativní odchylka je ve všech případech menší než 10 % a pro potřeby orientačního měření je tato metoda dostačující. Nevýhodou je, že manuální analýza je pracnější a časově náročnější. Navíc nejsou k dispozici dodatečné výpočty jako například objem kapky nebo Worthingtonovo číslo.

Tabulka 7.1 Výsledky měření manuální analýzou

	KAPALINY		
	VODA	ISOPROPANOL	GLYCEROL
MAX	70,38	21,10	63,05
MIN	62,97	18,80	59,72
VARIAČNÍ ROZPĚTÍ	7,41	2,30	3,33
SMĚRODATNÁ ODCHYLKA	2,89	0,81	1,10
PRŮMĚRNÁ RELATIVNÍ ODCHYLKA	9,0 %	7,1 %	1,9 %

ZÁVĚR

Bakalářská práce obsahuje přehled metod pro měření povrchového napětí kapalin, zde jsou vysvětleny jejich základní principy a možnosti použití. Dále byly jednotlivé metody zhodnoceny z hlediska realizovatelnosti, přesnosti a finanční dostupnosti a na základě tohoto zhodnocení byla vybrána metoda visící kapky.

Práce dále obsahuje popis aparatury sestavené v laboratoři sprejů a trysek na FSI VUT v Brně. Aparatura se skládá jak ze stávajícího vybavení laboratoře (kamera a světlo), tak ze zakoupených částí (kartuše, jehly). Součástí aparatury je i volně dostupný vyhodnocovací program OpenDrop, který využívá automatickou analýzu profilu kapky pro výpočet povrchového napětí.

Po sestavení aparatury bylo provedeno několik ověřujících měření, která byla využita pro analýzu různých vlivů a jejich dopadů na hodnotu povrchového napětí. Pro ověřující měření byly vybrány kapaliny voda, glycerol a isopropanol. Z důvodu velkého rozsahu hodnot povrchového napětí a snadné dostupnosti těchto kapalin.

Při ověřujících měřeních bylo zjištěno:

- Velikost průměru jehly nemá vliv na výslednou hodnotu povrchového napětí. Pro další měření byla vybrána jehla SSS18, z důvodu nejmenších odchylek i kvůli snadnému vytváření kapky na koci jehly.
- Není potřebné analyzovat více snímků sekvence, lze vybrat pouze jeden zástupný snímek. Také bylo zjištěno, že vliv času na povrchové napětí je nepatrný, proto je výhodnější vytvořit a nasnímat více kapek měřené kapaliny, než snímat pouze jednu kapku po delší dobu.
- Vliv rychlosti odpařování je významný pouze při vyhodnocování delších sekvencí, zde je potřeba současná analýza změny objemu kapky a povrchového napětí.
- Při měřeních je třeba zachytit co největší kapku protáhlou ve svislém směru, než se začne u konce jehly vytvářet krček.

Součástí práce je i referenční měření na více vybraných kapalinách. Zde byly brány v úvahu všechny zkoumané vlivy. Cílem tohoto měření bylo zjistit přesnost měřící aparatury. Pro účely použití v laboratoři sprejů a trysek je odchylka okolo 8 % ještě v míře tolerance. Tuto přesnost splnily kromě jedné všechny měřené kapaliny, i přesto lze sestavenou aparaturu navrhnout pro měření povrchového napětí kapalin.

Na závěr práce bylo provedeno porovnání manuální a automatické analýzy profilu kapky. Hodnoty povrchového napětí získané manuální analýzou vykazovaly větší směrodatnou odchylku i relativní odchylku od hodnot z literatury. Ovšem u všech měřených kapalin byla relativní odchylka menší než 10 %, tedy pro potřeby orientačního měření je tato metoda dostačující. Nevýhodou manuální analýzy je časová náročnost. Navíc nejsou k dispozici dodatečné výpočty, jako například objem kapky.

Hlavní cíle této práce byly splněny v kapitolách:

- rešerše metod používaných pro měření povrchového napětí kapalin (kapitola 2),
- výběr vhodné měřicí metody (kapitola 3),
- návrh provedení vybrané metody (kapitola 4)
- provedení a vyhodnocení experimentálního měření na několika kapalinách (kapitola 5 a 6).

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0579-X.
- [2] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: výkladový slovník* [online]. In: . Praha: VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2018-05-04].
- [3] Povrchové napětí a kapilarita. *Fakulta pedagogická: Katedra obecné fyziky* [online]. b.r. [cit. 2017-11-1]. Dostupné z: <https://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm>
- [4] DRELICH, J, Ch. FANG a C.L. WHITE. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. In: *P. SOMASUNDARAN: Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2. New Yoirk: Taylor & Francis, 2006, s. 3152-3166. ISBN 9780849396151.
- [5] Wilhelmy plate method. *Dataphysics* [online]. b.r. [cit. 2017-12-15]. Dostupné z: <http://www.dataphysics.de/2/start/understanding-interfaces/tensiometry/wilhelmy-plate-method/>
- [6] 12. Methods of surface tension measurements. In: *Lublin* [online]. b.r. [cit. 2017-12-20]. Dostupné z: <http://zzm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension.pdf>
- [7] KOOPAL, Luuk. *Chapter 5, Interface Science 2008: Measurement of the interfacial tension*. 2008.
- [8] Digital Automated Surface Tensiometer Model 710. In: *Ramehart* [online]. b.r. [cit. 2018-1-14]. Dostupné z: http://www.ramehart.com/newsletters/2009-06_news.htm
- [9] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Kapilarita. *Encyklopedie fyziky* [online]. b.r. [cit. 2017-12-9]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/643-kapilarita>
- [10] CHEN, H., Jesus MUROS-COBOS, Juan HOLGADO-TERRIZA a A. AMIRFAZLI. Surface tension measurement with a smartphone using a pendant drop. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. Elsevier B.V, 2017, **533**, 213-217 [cit. 2018-12-22]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.08.019. ISSN 0927-7757.
- [11] BERRY, Joseph, Michael NEESON, Raymond DAGASTINE, Derek CHAN a Rico TABOR. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2015, **454**, 226-237 [cit. 2018-12-9]. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.012. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197971500466X>
- [12] MOHAN-NAIR, Kevin. *Measuring Interfacial Tension with the Pendant Drop Method*. Georgia, 2014. Bachelor thesis. Georgia Institute of Technology. Vedoucí práce Dr. Alberto Fernandez-Nieves.
- [13] SAAD, Sameh a A. NEUMANN. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An Outline. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **238**, 62-87 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1016/j.cis.2016.11.001. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868616302159>
- [14] LYUTSKANOVA, Galina, Kiril MIHAYLOV a Vasil KOLEV. *Axisymmetric drop shape analysis* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: <http://pmw2015.fmi.uni-sofia.bg/presentations/problem2.ppt>

- [15] Contact angle measurement method of drop shape analysis instrument. *KINO- Key Information of Nanoscale Object* [online]. b.r. [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <http://www.surface-tension.org/news/54.html>
- [16] YUAN, Yuehua a T. Randall LEE. Contact Angle and Wetting Properties. BRACCO, Gianangelo, ed. a Bodil HOLST, ed. *Surface Science Techniques* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, s. 3-34 [cit. 2018-05-14]. Springer Series in Surface Sciences. DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1_1. ISBN 978-3-642-34242-4. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-34243-1_1
- [17] VIADES-TREJO, Josefina a Jesús GRACIA-FADRIQUE. Spinning drop method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2007, **302**(1-3), 549-552 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.033. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775707002567>
- [18] MASUTANI, Gail. *A review of surface tension measurinig techniques, surfactants, and their implications for oxygen transfer in wastewater treatment plants*. Los Angeles, 1984. University of California. Vedoucí práce Michael K. Stenstrom.
- [19] KARTUŠE S RUČNÍM PÍSTEM 2 ML. *NETtechnik v.o.s.* [online]. b.r. [cit. 2018-03-19]. Dostupné z: <https://www.x-zbozi.cz/kartuse-s-rucnim-pistem-2-ml>
- [20] Taking Measurements. *Jupyter* [online]. b.r. [cit. 2018-03-19]. Dostupné z: <http://nbviewer.jupyter.org/github/ricotabor/opendrop/blob/master/manual/manual.ipynb>
- [21] Povrchové napětí. *ConVERTER* [online]. b.r. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/povrchove-napeti.htm>
- [22] ISOPROPANOL (Anhydrous). In: *DOW* [online]. b.r. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <https://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/solvents/isopropanol/tds/isopropanol.pdf>
- [23] Hustota kapalin. *ConVERTER* [online]. b.r. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/hustota-kapalin.htm>
- [24] Vzduch. *ConVERTER* [online]. b.r. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/vzduch.htm>
- [25] P-Cymene. *Pubchem* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-cymene#section=Top>
- [26] Paraffin & Silicon Oil. *Hampton RESEARCH* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://hamptonresearch.com/product_detail.aspx?cid=4&sid=185&pid=352
- [27] CURRY, Judith a Peter WEBSTER. *Thermodynamics of atmospheres and oceans*. San Diego: Academic Press, 1999. ISBN 0121995704.
- [28] Dioctyl sebacate. *LookChem: Look for Chemicals* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <http://www.lookchem.com/Dioctyl-sebacate/>
- [29] Products: Dioctyl sebacate. *Inkemia: green chemicals* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://shop.inkemiagreenchemicals.com/products/dioctyl-sebacate>

- [30] *Fuel Oil No. 1 (Kerosene)* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: [http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/Oilproperties/pdf/WEB_Fuel_Oil_No._1_\(Kerosene\).pdf](http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/Oilproperties/pdf/WEB_Fuel_Oil_No._1_(Kerosene).pdf)
- [31] Fluid Characteristics Chart Table. *Engineers edge: Solutions By Design* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://www.engineersedge.com/fluid_flow/fluid_data.htm
- [32] VON ROTZ, B., A. SCHMID, S. HENSEL, K. HERRMANN a K. BOULOCHOS. Comparative Investigation of Spray Formation, Ignition and Combustion for LFO and HFO at Conditions relevant for Large 2-Stroke Marine Diesel Engine Combustion Systems. In: *Wingd* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://www.wingd.com/media/1706/cimac2016_253_vonrotz_sprayformation-ignition-combustion-lfo-hfo-comparison.pdf
- [33] Anise oil (8007-70-3). *Chemical Book* [online]. b.r. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4415789_EN.htm

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN

Zkratka	Popis
ADSA	Optická analýza tvaru kapky
CSIRO	Organizace vědeckého a průmyslového výzkumu Commonwealthu
BWG	Birmingham Wire Gauge

Symbol	Jednotka	Popis
β	[-]	Bondovo číslo
γ	[N·m ⁻¹]	povrchové napětí
γ_E	[J·m ⁻²]	povrchová/mezifázová energie
ϑ	[°]	úhel smáčení (kontaktní úhel)
λ	[m]	vlnová délka
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota měřené kapaliny
ρ_d	[kg·m ⁻³]	hustota kapky
$\Delta\rho$	[kg·m ⁻³]	rozdíl hustot dvou tekutin
φ	[°]	tečný úhel
ω	[rad·s ⁻¹]	úhlová rychlost trubičky

Symbol	Jednotka	Popis
O	[-]	vrchol kapky
a	[-]	konstanta pro výpočet
A_d	[m ²]	povrch kapky
dA	[m ²]	jednotková plocha nově vytvořeného povrchu

b	[m]	rozdíl minimálního a maximálního poloměru proudu
b,c	[-]	konstanty
B_i	[-]	konstanty pro výpočet
B_o	[-]	Bondovo číslo
d	[m]	průměr kapky
d_D	[m]	průměr kapky ve vzdálenosti D od vrcholu kapky
$d\rho$	[kg·m ⁻³]	rozdíl hustot měřené kapaliny a okolního prostředí
D	[m]	největší horizontální průměr kapky
D_e	[m]	maximální průměr kapky
D_n	[m]	průměr kapiláry
D_s	[m]	průměr kapky měřený ve vzdálenosti D_e od vrcholu kapky
e_i	[-]	minimální euklidovská vzdálenost
e^f	[-]	vodorovný komponent euklidovské vzdálenosti
e^z	[-]	vertikální komponent euklidovské vzdálenosti
f	[-]	korekce na kapalinu
F	[N]	vyvažující síla
F_1	[N]	síla působící ve vrchlíku
F_2	[N]	gravitační síla
F_{max}	[N]	maximální odtrhávající síla
F_o	[N]	síla potřebná k odtržení prstence
F_p	[N]	celková síla potřebná k odtržení sondy
dF	[N]	jednotková síla
g	[m·s ⁻²]	tíhové zrychlení.
h	[m]	výška vrchlíku nad hladinou

h_K	[m]	výška kapky
h_P	[m]	hloubka ponoru ústí kapiláry pod hladinou kapaliny
H	[-]	konstanta tvaru
l	[m]	délka destičky
dl	[m]	jednotková délka
L	[m]	obvod destičky
m	[kg]	hmotnost kapky
m_t	[kg]	hmotnost tyčky
p	[Pa]	maximální změřený tlak,
P_{in}	[Pa]	tlak uvnitř rozhraní
P_{out}	[Pa]	tlak vně rozhraní
Δp	[Pa]	rozdíl atmosférického tlaku a tlaku uvnitř kapiláry
ΔP	[Pa]	Laplaceův tlak přes rozhraní
ΔP_0	[Pa]	počáteční Laplaceův tlak přes rozhraní
r	[m]	poloměr kapiláry
r_s	[m]	součet minimálního a maximálního poloměru proudu
r_p	[m]	poloměr prstence
r, z	[-]	válcové souřadnice
r_i, z_i	[-]	body experimentálního profilu
$r(s), z(s)$	[-]	body teoretického profilu
R	[m]	poloměr kapky
R_0	[m]	poloměr vrcholu kapky
R_1	[m]	hlavní poloměr zakřivení
R_2	[m]	hlavní poloměr zakřivení

R_o	[m]	poloměr vnější části kapky
R_p	[m]	vnitřní poloměr mikropipety
R_t	[m]	poloměr sondy
S	[-]	faktor tvaru
S_{ε}	[-]	Součet čtvercových reziduí
v	[m·s ⁻¹]	objemová rychlost proudění
V	[m ³]	objem kapaliny pod destičkou
V_d	[m ³]	objem kapky
V_{max}	[m ³]	teoretický maximální objem kapky
W_o	[-]	Worthingtonovo číslo
dW	[J]	jednotková práce potřebná k vytvoření nového povrchu
z	[m]	vzdálenost tyčky nad referenční úrovní
z_e	[m]	vzdálenost mezi vrcholem kapky a průměrem