

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO
TEHNIČNA FIZIKA IN FOTONIKA

Gašper Glavan

**REGULACIJA POVRŠINSKE STRUKTURE
MAGNETO-AKTIVNIH ELASTOMEROV**

Magistrsko delo

MENTORICA: prof. dr. Irena Drevenšek Olenik

Ljubljana, 2017

Zahvala

Rad bi se zahvalil svoji mentorici prof. dr. Ireni Drevenšek Olenik za strokovno vodenje, motiviranje, usmerjanje in vso prijazno pomoč pri meritvah in izdelavi magistrskega dela.

Zahvalil bi se tudi družini in dekletu za vso podporo in potrpežljivost, ki sem je bil deležen z njihove strani.

Izvleček

Proučevali smo spremembe površinske topografije mehkih magneto-aktivnih elastomerov v odvisnosti od velikosti zunanega magnetnega polja. Pri tem smo uporabili optično mikroskopijo, analizo razpršenega odboja svetlobe in optično profilometrijo. Rezultati kažejo, da se RMS hrapavost, ki ima pri nizkih zunanjih poljih vrednost okoli $0.15\ \mu\text{m}$ v zunanjem polju $B = 0.23\ \text{T}$ poveča za 2-3 krat.

Analizirali smo tudi učinek topografskih sprememb površine na kontaktni kot vodne kapljice na površini. Meritve so pokazale, da se kontaktni kot pri povečanju magnetnega polja iz $B = 0.05\ \text{T}$ na $B = 0.23\ \text{T}$ zmanjša za okoli 3%. Sprememba poteče na časovni skali nekaj sekund.

Ključne besede: magneto-aktivni elastomeri, kontaktni kot, površinska hrapavost, razpršen odboj svetlobe

PACS: 68.08.Bc, 72.80.Tm, 75.80.+q

Abstract

We studied the surface topography of soft magneto-active elastomers as a function of the external magnetic field. The surface topography was observed with optical microscopy, spread light reflection analysis and optical profilometry. The results show, that the value of the RMS roughness in a low magnetic field is $0.15\ \mu\text{m}$ and in magnetic field of $B = 0.23\ \text{T}$ the value increases 2 to 3 times.

We also analyzed the effect of surface topography changes in the contact angle of water droplets placed on the surface. The results of our measurements show, that the contact angle decreases for 3% while the magnetic field increases from $B = 0.05\ \text{T}$ to $B = 0.23\ \text{T}$. The change in the contact angle happens within a few seconds.

Keywords: magneto-active elastomers, contact angle, surface roughness, spread reflection

PACS: 68.08.Bc, 72.80.Tm, 75.80.+q

Kazalo

Seznam slik	11
Seznam tabel	13
1 Uvod	15
2 Vzorci in eksperimentalne metode	17
2.1 Priprava vzorcev	18
2.2 Strižni modul in meritve strižnega modula	18
3 Površinska hrapavost in merjenje hrapavosti	21
3.1 Kontaktno merjenje površinske hrapavosti	21
3.2 Optično merjenje površinske hrapavosti	22
4 Omakanje površin in merjenje kontaktnega kota	25
4.1 Omakalni načini	26
4.1.1 Cassie-Baxterjev omakalni način z ujetim zrakom	26
4.1.2 Wenzlov omakalni način	27
4.1.3 Mešani omakalni način	27
4.2 Metode merjenja kontaktnega kota	28
4.2.1 Metoda merjenja statičnega kontaktnega kota nepremičnih kapljic	28
4.2.2 Metoda merjenja kontaktnega kota visečih kapljic	28
4.2.3 Metoda merjenja dinamičnega kontaktnega kota nepremične kapljice	28
5 Analiza površinskih lastnosti magneto-aktivnih elastomerov	31
5.1 Optična mikroskopija	31
5.2 Optična profilometrija	32
5.3 Optična reflektivnost	35
5.3.1 Spekularna reflektivnost	35
5.3.2 Razpršeni odboj	36
5.4 Omakanje površine	39
5.4.1 Izparevanje kapljice	40
5.4.2 Spreminjanje kontaktnega kota pri spreminjanju magnetnega polja	41
6 Zaključek	45
Literatura	47

Seznam slik

2.1	Shema reorganizacije magnetnih delcev v magnetnem polju.	17
2.2	Shema meritve dinamičnega strižnega modula	18
2.3	Primer odvisnosti realnega dela strižnega modula od magnetnega polja	19
2.4	Primer odvisnosti realnega in imaginarnega dela strižnega modula od magnetnega polja	19
3.1	Shema delovanja mikroskopa na atomsko silo	22
3.2	Shema delovanja optičnega profilometra	23
4.1	Shema kapljice na idealni površini	25
4.2	Cassie-Baxterjev omakalni način z ujetim zrakom	26
4.3	Wenzlov omakalni način	27
4.4	Mešan omakalni način	27
4.5	Primer merilca kontaktnega kota	28
4.6	Primer merjenja kontaktnega kota	29
5.1	Fotografija vzorca	31
5.2	Optična mikroskopija	32
5.3	Višinski profil pred izravnavo	32
5.4	Višinski profil po izravnavi	33
5.5	Prerez površine	33
5.6	RMS hrapavost	34
5.7	Shema eksperimenta za merjenje spekularne reflektivnosti	35
5.8	Reflektivnost polarizacije S	35
5.9	Reflektivnost polarizacije P	36
5.10	Postavitev eksperimenta za merjenje razpršenega odboja	36
5.11	Shema in primer razpršeno odbitega žarka	36
5.12	Primer prilagojene Gaussove krivulje	37
5.13	Difuzni odboj	37
5.14	Shema odboja na trikotniku	38
5.15	RMS hrapavost v odvisnosti od magnetnega polja	38
5.16	Shema kontaktnega kota	39
5.17	Postavitev eksperimenta za merjenje kontaktnega kota	39
5.18	Primer originalne slike in konture kapljice	39
5.19	Primer prilagojene krožnice na konturo kapljice	40
5.20	Spreminjanje kontaktnega kota med izparevanjem	40
5.21	Učinek posedanja površine	41
5.22	Spreminjanje kontaktnega kota ob zmanjšanju magnetnega polja . . .	41
5.23	Spreminjanje kontaktnega kota ob povečanju magnetnega polja . . .	42

5.24 Spreminjanje kontaktnega kota ob 2 kratni spremembi magnetnega polja	42
5.25 Spreminjanje kontaktnega kota ob 2 kratni spremembi magnetnega polja	43
5.26 Spreminjanje kontaktnega kota ob hitri spremembi magnetnega polja	43
5.27 Prilagojena eksponentna funkcija	44
A.1 Skica k izračunu kontaktnega kota iz radija	49
A.2 Prilagojene linearne funkcije	50

Seznam tabel

5.1	Parametri prilagojene Sigmoidne funkcije	34
5.2	Parametri prilagojene eksponentne funkcije	44
A.1	Parametri prilagojene linearne funkcije	51

Poglavje 1

Uvod

Dinamično odzivne površine postajajo vse bolj pomembne na različnih področjih sodobne tehnologije. Sistemi in naprave na dotik so le ena izmed njihovih splošno znanih aplikacij. Magneto-aktivni elastomeri (MAE) spadajo v skupino materialov, ki se dinamično odzivajo na zunanje magnetno polje. Sestavljeni so iz feromagnetnih delcev (prah karbonilnega železa (CIP)) z velikostjo nekaj mikrometrov ujetih oziroma porazdeljenih v nemagnetnem elastomeru. Nekateri nedavno razviti MAE kažejo zelo velike (nekaj velikostnih redov) z magnetnim poljem inducirane spremembe prožnostnega in strižnega dinamičnega modula.

Nedavno je bilo ugotovljeno tudi, da so ti materiali obetavni kot magnetno nastavljive platforme za nekatere nekonvencionalne aplikacije, kot so na primer substrati za gojenje bioloških celic. Z magnetnim poljem spremenimo elastične lastnosti substrata, prav tako pa tudi njegovo površinsko morfologijo, kar posredno vpliva na rast celic. Učinek zlasti drugega mehanizma pa je trenutno še zelo nejasen.

Vzorci magneto-aktivnih elastomerov smo dobili iz Vzhodno-bavarske tehniške visoke šole (OTH) iz Regensburga, kjer so bili vzorci pripravljene in pomejane njihove elastične lastnosti. V prvem delu magistrskega dela bom opisal sestavo in postopek priprave vzorcev ter povzel rezultate meritev elastičnih lastnosti.

V nadaljevanju bom opisal še moje raziskave površinskih lastnosti teh vzorcev. Izvedel sem več različnih meritev osredotočenih na površinsko morfologijo materiala, začeniši z optično mikroskopijo, optično profilometrijo in analizo refleksijskih lastnosti.

V drugem delu raziskav pa sem opravil še nekaj meritev kontaknega kota vode v odvisnosti od magnetnega polja, kateremu je bila izpostavljena površina vzorca.

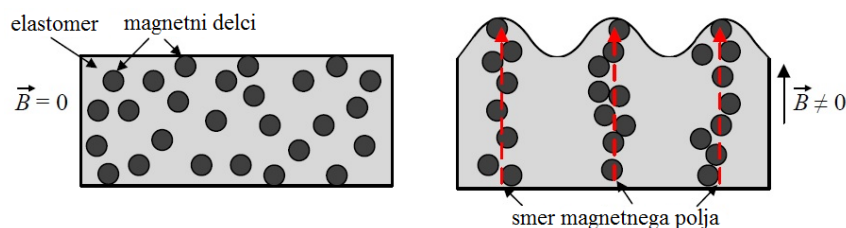
Poglavje 2

Vzorci in eksperimentalne metode

Raziskave magneto-aktivnih elastomerov so zanimive tako za industrijo kot za osnovne raziskave v fiziki mehke snovi. Velika prilagodljivost elastomerne matrike omogoča velike spremembe v razporeditvi magnetnih delcev ob prisotnosti zunanjih magnetnih polj. Magnetno vzbujene spremembe v razporeditvi magnetnih delcev se odražajo v spremembah fizikalnih lastnosti, kot so različni magneto-mehanski pojavi (magneto-reološki, magneto-deformacijski, oblikovni spomin, Paynov pojav), magneto-dielektrični pojav, magneto-rezistivni pojav in magneto-akustični pojav.

V zunanjem magnetnem polju magneto-aktivni elastomeri izkazujejo velike magneto-mehanske spremembe. Najbolj opazna sprememba je magneto-reološka sprememba ali povečanje trdnosti v magnetem polju. Zaznamo jo kot velik porast v statičnem in dinamičnem prožnostnem in strižnem modulu.

Podobno kot pri magnetnih tekočinah [1], je velik magneto-reološki pojav navadno posledica preureditve magnetnih delcev v verigam podobne strukture vzdolž smeri magnetnega polja. Do tega pojava pride zaradi magnetnih sil med magnetnimi delci [2][3][4]. Ta poenostavljena razlaga postane vprašljiva za primer velikih koncentracij magnetnih delcev [5], saj so numerične simulacije pokazale, da je zaradi geometrijskih razlogov taka ureditev praktično nemogoča.



Slika 2.1: Shema reorganizacije magnetnih delcev v zunanjem magnetnem polju [6].

Slika 2.1 prikazuje shemo fizikalnega mehanizma, pri katerem se v zunanjem magnetnem polju na površini pojavijo mikrostrukture v obliki izboklin, ki so posledica poravnave magnetnih delcev vzdolž smeri magnetnega polja. Zaradi elastomerne matrike magnetni delci ostanejo v kompozitu, vendar deformirajo površino mehkega magneto-aktivnega elastomera. Te spremembe se odražajo kot povečanje hrapavosti površine.

2.1 Priprava vzorcev

Izdelava polidimetilsiloksanskih (PDMS) vzorcev je bila izvedena v skladu z znanimi navodili [7]. Polimera VS 100000 in MV 2000, modifikator 715 in silikonsko olje AK 10 se zmešajo skupaj in s tem tvorijo osnovno sestavino. Nato se primeša prah karbonilnega železa in prečni zamreževalec 210, ki ga aktivirajo s katalizatorjem Ptcatalyst 510. Za nadzor katalize je bil uporabljen zaviralec DVS [8].

Nato petrijevke napolnijo s končno, vendar še nestrijeno mešanico. Zračne mehurčke iz nje odstranijo z vakumskim izparilnikom [8]. Na koncu vzorce eno uro sušijo v univerzalni pečici na temperaturi 80°C in nato še 24 ur na temperaturi 60°C v zračnem toku [8].

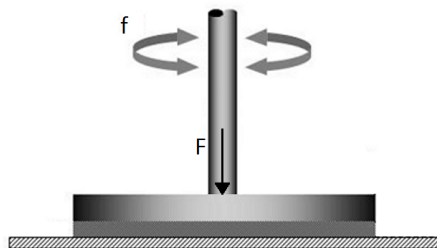
2.2 Strižni modul in meritve strižnega modula

Dinamični modul je lastnost visko-elastičnih snovi in ga merimo z dinamično mehansko analizo (DMA), kjer v snovi izvajamo oscilirajočo deformacijo, ki se kaže na mehanski napetosti, ki jo merimo. Če je snov popolnoma elastična, sta napetost σ in deformacija ε v fazi ($\delta=0$), za popolno viskozno snov pa velja, da deformacija zaostaja za napetostjo s faznim zamikom $\delta = \pi/2$. Visko-elastične snovi pa se nahajajo nekje med njima in imajo fazni zamik $0 < \delta < \pi/2$. Deformacijo in napetost lahko zapišemo z enačbama

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t), \quad (2.1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (2.2)$$

kjer je $\omega = 2\pi f$ in f frekvenca oscilacij, t čas in δ fazni zamik [9].



Slika 2.2: Shema meritve dinamičnega strižnega modula pri fiksni frekvenci f in obremenitvi F^1 . Merimo navor na osi v odvisnosti od torzijskega zasuka oz. deformacije.

Kompleksni strižni modul (dinamični modul) elastomera lahko zapišemo kot

$$G = G' + iG'', \quad (2.3)$$

kjer realni del $G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ predstavlja elastični del strižne deformacije, imaginarni del $G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$ pa plastični del deformacije oz. izgube. Realni del strižnega modula lahko naprej razdelimo na intrinzični del G'_0 , ki je prisoten tudi, ko ni magnetnega polja, ter na magnetno inducirani del $\Delta G'$:

$$G' = G'_0 + \Delta G'. \quad (2.4)$$

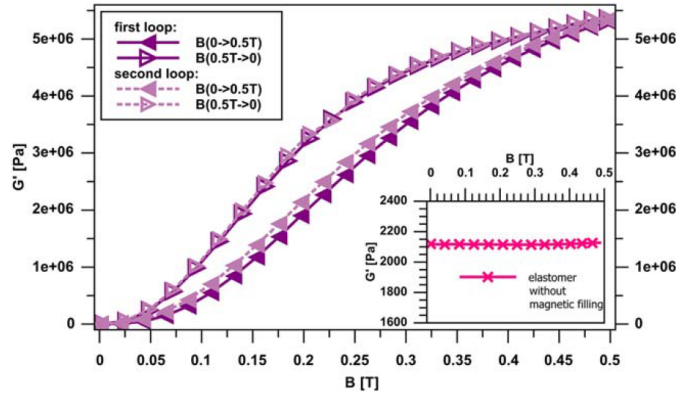
¹Sila F ne povzroča strižne napetosti, potrebujemo jo le zato, da vzorec ne drsi ob plošči.

2.2. Strižni modul in meritve strižnega modula

Za tipičen mehki elastomer je vrednost G'_0 nekaj kPa, $\Delta G'$ pa je odvisen od vrste magneto-aktivnega elastomera in lahko doseže vrednosti nekaj MPa [10].

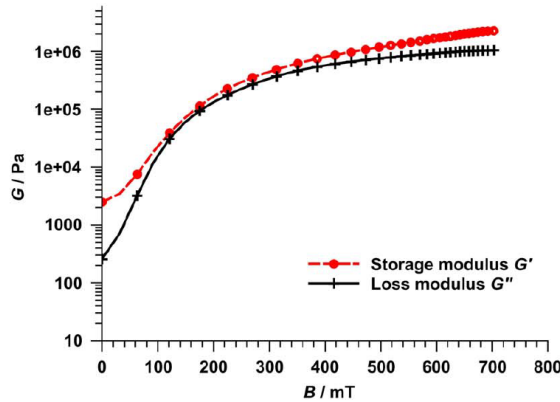
Meritve strižnega modula oz. reološke meritve so bile izvedene s komercialno napravo (Anton Paar MCR 302) in magnetno celico MRD 170/1 T. Pri tem so uporabili frekvenco $f = 1.6$ Hz in normalno silo $F_N = 0.1$ N [8][10]. Poenostavljena shema eksperimenta je prikazana na sliki 2.2.

Primer odvisnosti strižnega modula G' od magnetnega polja za ultra-mehke magneto-aktivni elastomer je prikazan na sliki 2.3, s katere je razvidno značilno histerezno obnašanje strižnega modula pri večanju in manjšanju magnetnega polja B .



Slika 2.3: Primer odvisnosti realnega dela strižnega modula G' od magnetnega polja B . Dodan graf znotraj slike prikazuje, da je strižni modul G' elastomerne matrike brez dodatka magnetnih delcev neodvisen od vrednosti magnetnega polja [10].

Primer tipične odvisnosti realnega G' in imaginarnega G'' dela strižnega modula od magnetnega polja za magneto-aktiven elastomer ob enkratnem večanju magnetnega polja B je prikazan na sliki 2.4. Vidimo, da obe vrednosti močno naraščata z naraščajočim poljem.



Slika 2.4: Primer odvisnosti realnega G' in imaginarnega G'' dela strižnega modula od magnetnega polja B [11].

Poglavje 3

Površinska hrapavost in merjenje hrapavosti

Površinska hrapavost je merilo (komponenta) površinske topografije in meri odmike od idealno ravne površine v smeri normalnega vektorja. Če so odmiki veliki, pravimo da je površina hrapava in če so majhni, da je gladka [12].

Hrapavost igra pomembno vlogo pri tem, kako površina interagira z okolico. Hrapave površine imajo v splošnem večje koeficiente trenja in lepenja kot gladke. Čeprav znajo biti hrapave površine uporabne, so predvsem v industriji dostikrat nezaželeni, saj proces zmanjševanja hrapavosti povečuje proizvodne stroške [12].

Hrapavost površine lahko ovrednotimo z različnimi parametri, vendar sta v uporabi predvsem povprečna vrednost hrapavosti R_a in RMS hrapavost R_{RMS} , ki sta definirani s sledečima enačbama:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i| = \langle |z| \rangle, \quad (3.1)$$

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} = \sqrt{\langle z^2 \rangle}, \quad (3.2)$$

kjer $\bar{z}$ označuje povprečno lego površine [12].

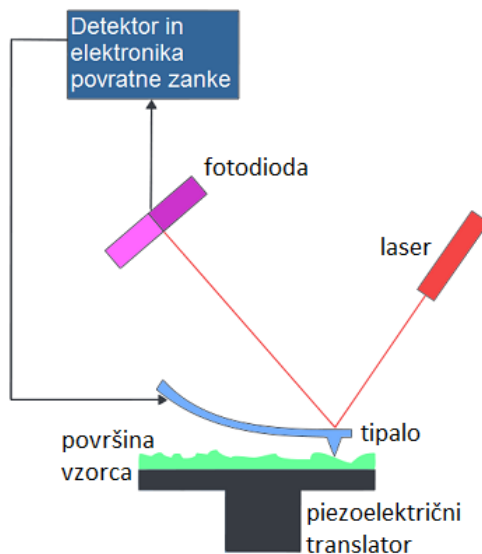
Hrapavost površine lahko ovrednotimo s primerjavo merjene površine z referenčnimi vzorci (“primerjalnikom površinske hrapavosti”), vendar je bolj razširjeno merjenje površinskega profila s profilmetrom. Ti pa so lahko kontaktne ali optične narave [12].

3.1 Kontaktno merjenje površinske hrapavosti

V zadnjem času se kot kontaktni merilnik površinske hrapavosti vedno bolj uveljavlja mikroskop na atomsko silo (AFM). Glavni komponenti mikroskopa na atomsko silo sta tipalo in pomični nosilec. Slednji je iz piezoelektrične keramike, ki omogoča zelo precizne premike, ki jih kontroliramo s spreminjanjem napetosti (do nm). Piezoelektriki se namreč pod napetostjo deformirajo, deformacija pa je sorazmerna z

napetostjo. Na ta način premikamo tipalo oz. vzorec pod tipalom in sicer tako, da vzorec po vrsticah skeniramo. Podatke zajamemo v enakomernih korakih vzdolž vrstice [13].

Tipala so lahko različnih vrst, oblik in trdot. Tipalo je sestavljeno iz nosilca, dolgega od 100 do 700 μm , na koncu katerega je igla. Ta je velika približno 10 μm . AFM lahko deluje v različnih načinih delovanja, najosnovnejša sta kontaktni in tipalni način. Za različne načine delovanja AFM uporabljamo igle z različnimi lastnostmi [13].



Slika 3.1: Shema mikroskopa na atomsko silo. S tipalom drsimo po površini vzorca, pritrjenega na piezoelektrični pomični nosilec. Na tipalo je usmerjen laserski žarek, ki se odbija na fotodiodo. Iz pozicije odbitega žarka na fotodiodi računalnik razbere, kako je tipalo ukrivljeno in te podatke uporabi za sledenje površini vzorca in slikanja le-te [14].

Na tipalo svetimo z laserskim žarkom, ki se odbija na fotodio. Zaradi upogiba tipala se spremeni smer odbitega laserskega žarka. S fotodiodo zaznamo upogib tipala (slika 3.1) [13].

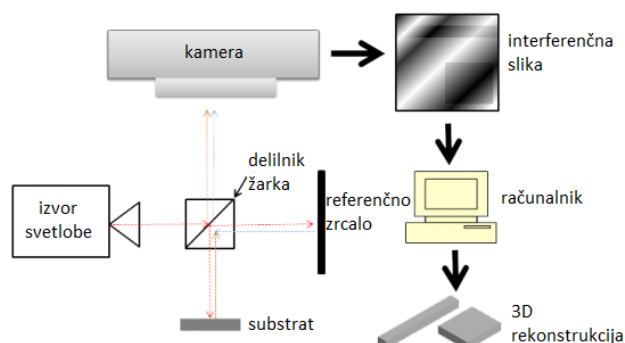
V kontaktnem načinu je tipalo obremenjeno s konstantno silo, ki jo vnaprej določimo. Tipalo sledi površini tako, da je ves čas enako upognjeno. V tipalnem načinu uporabljamo mehkejše tipalo, ki niha z določeno frekvenco tako, da rahlo udarja ob površino. Tipalo sedaj sledi površini tako, da ves čas niha z vnaprej določeno amplitudo. Ta način omogoča slikanje površine mehkih vzorcev, saj tipalo ne povzroča prečnih sil, ki bi lahko poškodovale vzorec [13].

3.2 Optično merjenje površinske hrapavosti

Optični profilometri so interferenčni mikroskopi, ki se uporabljajo za merjenje višinskih razlik (površinska hrapavost) na površini substrata. Optična profilometrija izkorišča valovno naravo svetlobe za primerjanje optičnih poti med objektom in

referenčnim žarkom. Svetlobni žarek se na delilniku žarka loči tako, da ga del pade na substrat, od katerega se odbije, del pa se ga odbije od referenčnega zrcala (slika 3.2). Ko je razdalja med delilnikom žarka in referenčnim zrcalom enaka razdalji med delilnikom žarka in substratom, pride do interference. Ker je gladkost referenčnega zrcala zelo blizu popolne gladkosti, so razlike v optičnih poteh objektnega in referenčnega žarka posledica višinskih razlik na površini substrata [15].

Interferenčni vzorec zaznavamo z digitalno kamero, ki zabeleži konstruktivno interferenco kot svetla in destruktivno kot temna območja. Vsak prehod iz svetlega v temno območje predstavlja polovico valovne dolžine (razlika poti med objektnim in referenčnim žarkom). Če poznamo valovno dolžino svetlobe, lahko iz interferenčne slike izračunamo višinske razlike na površini substrata, iz česar rekonstruiramo "3D zemljevid" površinske hrapavosti [15].

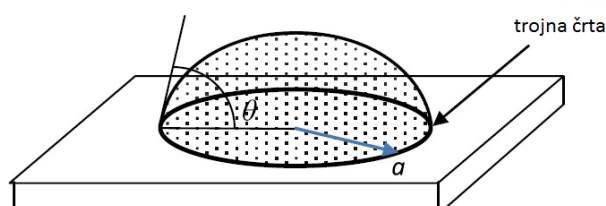


Slika 3.2: Shema delovanja optičnega profilmetra [16].

Poglavje 4

Omakanje površin in merjenje kontaktnega kota

Začnimo z delnim omakanjem idealne trdne površine. S pojmom idealne površine imamo v mislih izotropno, nereaktivno, nedeformirano, kemijsko homogeno in idealno ravno (na atomskem nivoju) površino. Makroskopski parameter, ki opisuje omakanje površine, je kontaktni kot θ , prikazan na sliki 4.1.



Slika 4.1: Kapljica tekočine s kontaktnim kotom θ na idealni površini, kjer je a radij kontaktne površine [17].

Črto, ki ločuje trdno, tekočo in plinasto agregatno stanje, imenujemo trojna črta (slika 4.1) ter igra pomembno vlogo v omakalnem procesu. Omakanje idealne površine opišemo z Youngovim kontaktnim kotom θ_Y in je definiran z enačbo

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \quad (4.1)$$

Pri tem so γ , γ_{SL} , γ_{SA} površinske napetosti med tekočim in plinastim, trdnim in tekočim ter trdnim in plinastim agregatnim stanjem. Ker je Youngov kontaktni kot neodvisen od prostornine kapljice in zunanjih vplivov, je v večini primerov eksperimentalno nedosegljiv [17].

V primeru, da imamo opravka z majhno kapljico (premer je manjši od mikrona), postane pomemben vpliv linijske napetosti Γ tako, da je kontaktni kot definiran z enačbo Neumann-Boruvka

$$\cos \theta_{NB} = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma} - \frac{\Gamma}{a\gamma}, \quad (4.2)$$

kjer je a radij kontaktnega območja kapljice (slika 4.1) in Γ robna napetost [18]. Robna oz. linijska napetost je napetost v črti, kjer se stikata najmanj dve agregatni

stanji, ločuje pa ju linija in ne površina, v našem primeru je to sila v trojni črti (slika 4.1). Eksperimentalne vrednosti linijske napetosti Γ so v območju med 10^{-5} in 10^{-11} N. Linijska napetost je teoretično ocenjena z enačbo $\Gamma \cong 4d_m\sqrt{\gamma_{SA}\gamma}\cot\theta_Y$, kjer je d_m dimenzija molekul. Predznak linijske napetosti je odvisen od Youngovega kontaktnega kota in je pozitiven za $\theta_Y < 90^\circ$ in negativen za $\theta_Y > 90^\circ$ [17].

Omakanje na hrapavi in kemijsko heterogeni površini opišemo z efektivnim kontaktnim kotom θ^* . Kontaktni kot θ^* je definiran kot ravnovesni kontaktni kot oz. kot makroskopsko merljiv kot med tangento na mejno površino med tekočim in plinastim stanjem ter trdno površino [17].

Omakanje ravne kemijsko heterogene površine opišemo z kontaktnim kotom θ^* , katerega vrednost napoveduje Cassie-Baxterjev model. Vsaka snov prisotno na površini karakterizira njen lastni koeficient površinske napetosti $\gamma_{i,SL}$, $\gamma_{i,SA}$ ter delež površine f_i , za katere velja $f_1 + f_2 + \dots + f_n = 1$. Kontaktni kot θ^* je potem določen z Cassie-Baxterjevo enačbo

$$\cos\theta^* = \frac{1}{\gamma} \sum_{i=1}^n f_i (\gamma_{i,SA} - \gamma_{i,SL}) = \sum_{i=1}^n f_i \cos\theta_{i,Y}, \quad (4.3)$$

kjer je $\theta_{i,Y}$ Youngov kontaktni kot za i -ti material [17].

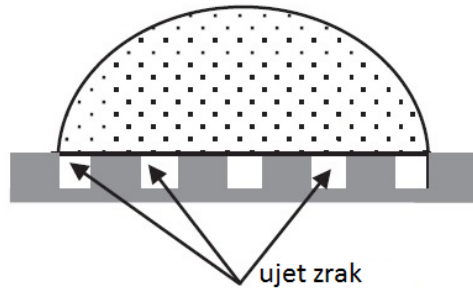
4.1 Omakalni načini

4.1.1 Cassie-Baxterjev omakalni način z ujetim zrakom

Enačbo (4.3) lahko predelamo za primer trdne površine z zračnimi porami. V tem primeru je $n = 2$. Kontaktni kot por je π , kar da vrednost $\cos\pi = -1$ (slika 4.2). Kontaktni kot za ta omakalni način je definiran z enačbo

$$\cos\theta^* = f_S (\cos\theta_Y + 1) - 1, \quad (4.4)$$

kjer sta f_S in $1 - f_S$ relativna deleža trdne in zračne površine pod kapljico [17].

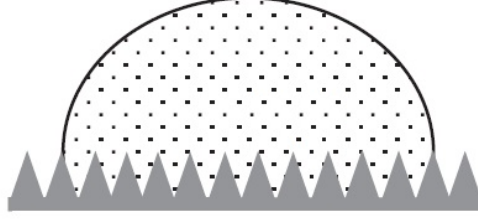


Slika 4.2: Shema Cassie-Baxterjevega omakalnega načina z ujetim zrakom [17].

4.1.2 Wenzlov omakalni način

Wenzlov omakalni način opisuje omakanje na hrapavi kemijsko homogeni površini. Hrapavost površine r_f je definirana kot razmerje med površino, ki je v kontaktu s kapljico in projekcijo te površine na horizontalno ravnino (slika 4.3) [17]. Kontaktni kot tega omakalnega režima je definiran kot

$$\cos \theta^* = r_f \cos \theta_Y \quad (4.5)$$



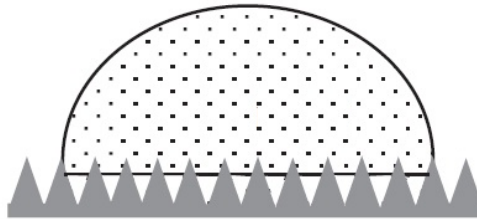
Slika 4.3: Shema Wenzlovega omakalnega načina [17].

4.1.3 Mešani omakalni način

Mešani omakalni način nastopi tedaj, ko kapljica delno omaka hrapavo površino, delno pa sedi na ujetem zraku (slika 4.4). V tem primeru je kontaktni kot definiran kot

$$\cos \theta^* = r_f f \cos \theta_Y + f - 1. \quad (4.6)$$

V tem primeru je parameter f delež projeciranega območja na trdno površino, ki je omočena. V primeru ko je $f = 1$ se ta enačba spremeni v enačbo (4.5) in dobimo Wenzlov omakalni način [17].

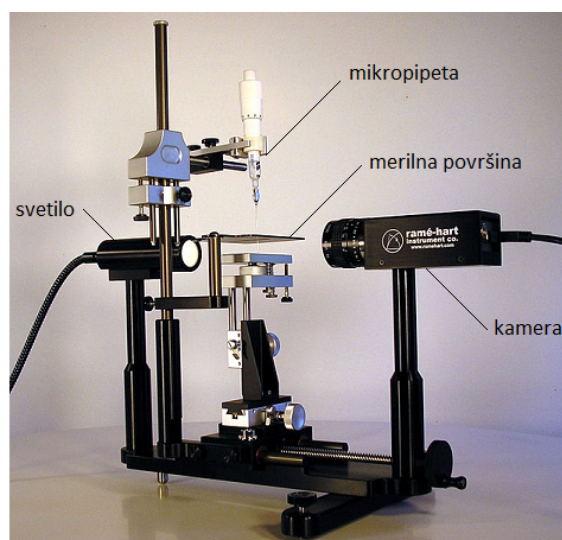


Slika 4.4: Shema mešanega omakalnega načina [17].

4.2 Metode merjenja kontaktnega kota

4.2.1 Metoda merjenja statičnega kontaktnega kota nepremičnih kapljic

Statični kontaktni kot nepremičnih kapljic se meri z merilcem kontaktnega kota, ki vsebuje goniometer¹ (slika 4.5) ter kamero za zaznavanje in slikanje kapljice na trdnem substratu. Starejši sistemi uporabljajo sistem optičnega mikroskopa, novejši sistemi pa uporabljajo visoko ločljivostno kamero s priloženo programsko opremo za zaznavanje in analiziranje kontaktnega kota. Vrednosti kontaktnih kotov pomerjenih na ta način so blizu vrednosti napredujočih kontaktnih kotov θ_a . Ravnovesne vrednosti kontaktnega kota dosežemo z uporabo dobro definiranih vibracij substrata [19].



Slika 4.5: Primer komercialnega merilca kontaktnega kota [19].

4.2.2 Metoda merjenja kontaktnega kota visečih kapljic

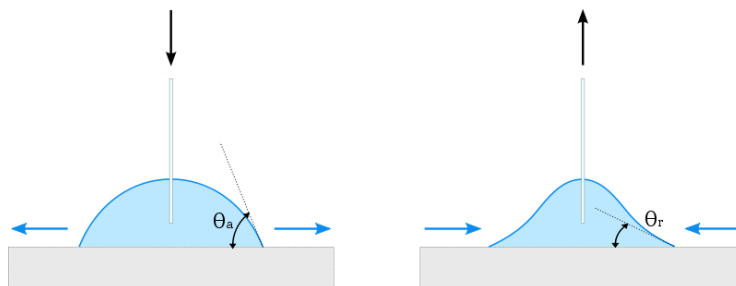
Metoda merjenja kontaktnega kota visečih kapljic je zaradi nestabilne lege obrnjenih kapljic bolj zapletena, kot pa metoda merjenja statičnih nepremičnih kapljic. Nagibanje površine še poveča kompleksnost meritve. Merilniki za merjenje kontaktnega kota visečih kapljic na nagnjenih površinah so bili razviti nedolgo nazaj. Ti omogočajo nanos več mikro kapljic na spodnjo stran substrata, ki jih detektiramo z visoko ločljivostno kamero. Avtomatizirani sistemi omogočajo možnost nagiba substrata in analizo slik z izračunom napredujočih in umikajočih se kontaktnih kotov [19].

4.2.3 Metoda merjenja dinamičnega kontaktnega kota nepremične kapljice

Metoda merjenja dinamičnega kontaktnega kota nepremične kapljice je podobna metodi merjenja statičnega kontaktnega kota nepremične kapljice, vendar ta zahteva,

¹Goniometer je naprava za merjenje kota in hkrati omogoča natančno vrtenje predmeta.

da spreminjamo prostornino kapljice. S to metodo skušamo določiti največji oz. najmanjši možni kontaktni kot, ne da bi pri tem spremenili površino, ki jo kapljica omaka (slika 4.6). Tako izmerjen največji kontaktni kot imenujemo napredujoči kontaktni kot θ_a oz najmanjšega umikajoči se kontaktni kot θ_r . Razliko med njima pa imenujemo histereza kontaktnega kota [19].



Slika 4.6: Shema merjenja dinamičnega kontaktnega kota [19].

Poglavje 5

Analiza površinskih lastnosti magneto-aktivnih elastomerov

Vzorec magneto-aktivnih elastomerov (MAE), na katerem sem izvajal meritve površinskih lastnosti, je vseboval 70 masnih % prahu karbonilnega železa (CIP), kar ustreza 22 % volumskega deleža. Vzorec ima premer 2 cm in debelino 2.27 mm. Strižni modul ima v odsotnosti magnetnega polja vrednost $G'_0 = 7$ kPa, v zunanjem magnetnem polju $B = 0.6$ T pa vrednost $G' = 1$ MPa, kar je za preko dva velika reda več. Fotografija vzorca je prikazana na sliki 5.1. Kot izvor magnetnega



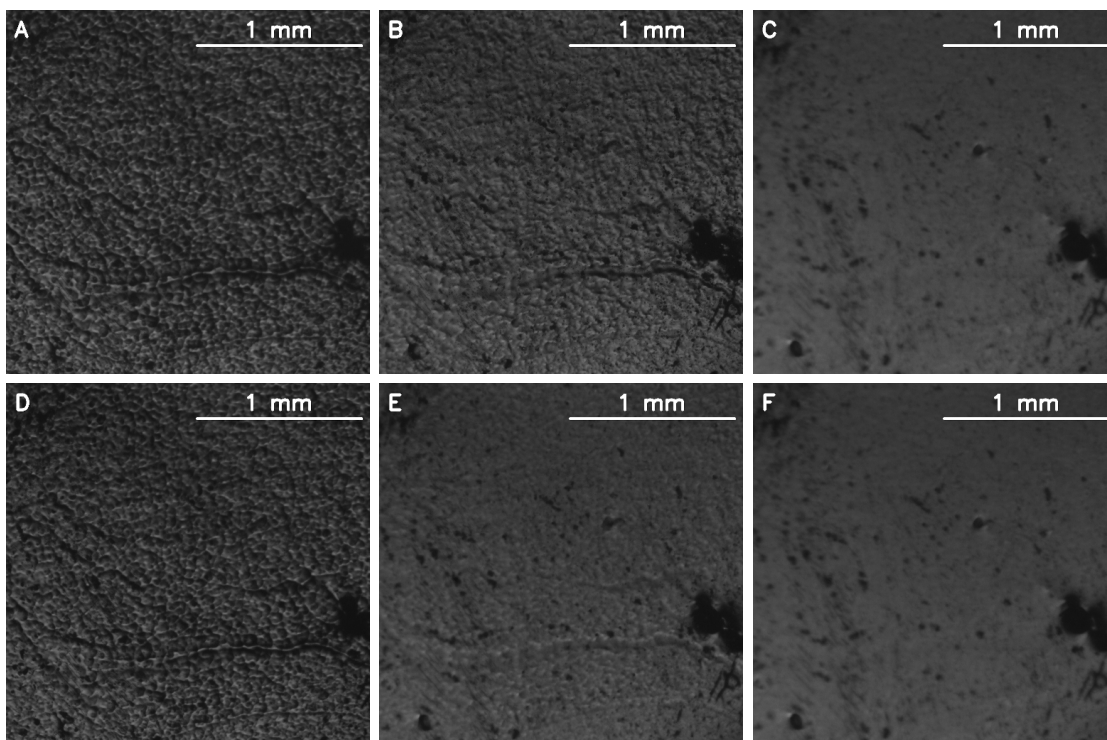
Slika 5.1: Fotografija vzorca.

polja sem uporabil neodimov permanentni magnet ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ki je bil fiksiran na navpično premičnem nosilcu. S spreminjanjem razdalje med vzorcem in magnetom smo kontrolirali velikost magnetnega polja na mestu vzorca.

5.1 Optična mikroskopija

Najprej sem na optičnem mikroskopu (OM) opazoval, kako se pri diaskopski osvetlitvi spreminja površina vzorca v odvisnosti od velikosti magnetnega polja. S fotografij površine (slika 5.2) pri različnih vrednostih magnetnega polja je razvidno, da površina postaja bolj gladka s padajočim magnetnim poljem. Fotografije **A**, **B** in **C** prikazujejo situacijo, kjer zmanjšujemo vrednost magnetnega polja, fotografije **D**, **E** in **F** pa ko povečujemo magnetno polje.

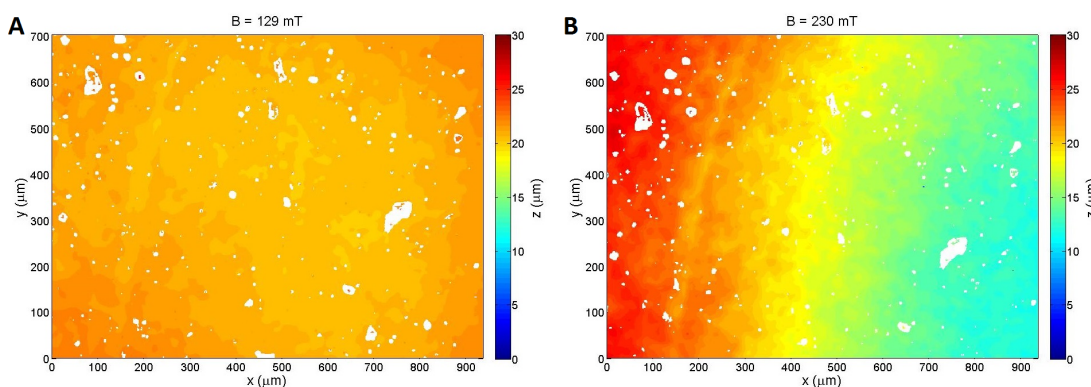
Če primerjamo posnetka **B** in **E**, ki sta posneta pri enaki velikosti magnetnega polja vidimo, da površini nista enaki. Iz tega sklepamo, da spremembe hrapavosti niso reverzibilne. Hrapavost ima ob zmanjševanju magnetnega polja drugačen potek kot pa ob naraščanju polja, kar kaže na histerezni proces, podobno kot pri volumskih lastnostih (slika 2.3).



Slika 5.2: Slike površine vzorca posnete z OM pri različnih vrednostih magnetnega polja: (A, D) $B = 0.23$ T, (B, E) $B = 0.12$ T, (C, F) $B = 3.5 \times 10^{-4}$ T. Zgornja vrsta slik (A, B, C) je posneta pri zmanjševanju magnetnega polja, spodnja pa pri povečevanju (F, E, D).

5.2 Optična profilometrija

Meritve površinske hrapavosti z optičnim profilometrom sem izvedel na Wignerjevem centru za fiziko v Budimpešti na napravi podjetja Zygo. Pri merjenju sem naletel na precej težav, vendar sem v času, ki mi je bil na voljo, uspel pomeriti, kako se spreminja površina vzorca, ko povečujemo magnetno polje, brez da bi se pri tem znatno premaknilo (spremenilo) merjeno območje.

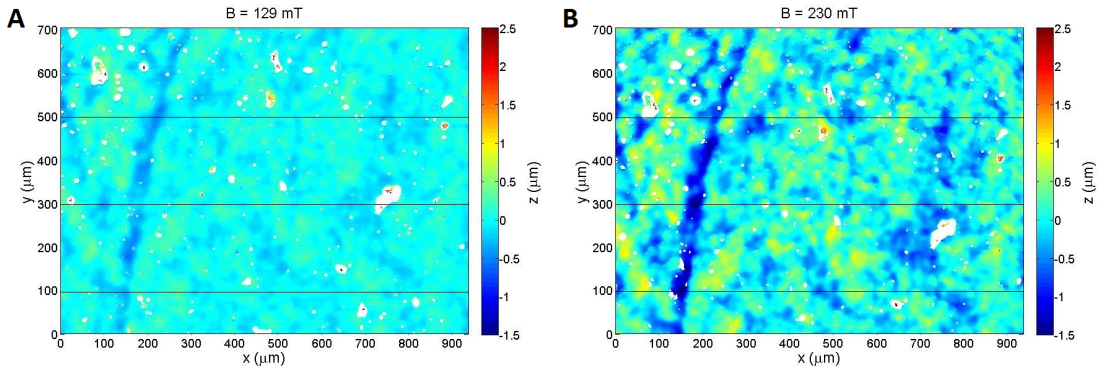


Slika 5.3: (A) višinski profil površine vzorca pri $B = 129$ mT in (B) maksimalni vrednosti magnetnega polja $B = 230$ mT.

Na sliki 5.3 sta prikazana profilometrična posnetka površine pred izravnalnim procesom. S slike 5.3 A je razvidno, da je pri nižjih vrednostih magnetnega polja

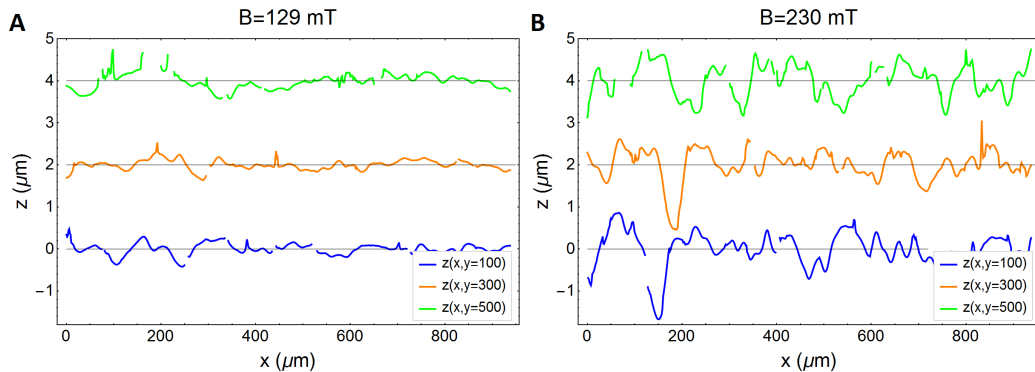
vse območje približno na enaki višini, medtem ko se s povečanjem magnetnega polja (slika 5.3 **B**) celotno območje vzorca zvije. Ker makroskopsko zvijanje ni direktno povezano s hrapavostjo površine, smo pred nadaljnjo analizo slike obdelali z ustreznim postopkom. Nižje območje je bližje sredini, medtem ko je višje bližje robu. Bele lise so področja, kjer profilometru ni uspelo pomeriti višine.

Da bi prišel do povprečne hrapavosti v odvisnosti od magnetnega polja, je bilo potrebno celotno območje zravnati, kar sem dosegel na podoben način, kot je v navadi pri posnetkih narejenih z mikroskopom na atomsko silo (AFM). Na vsako vrstico originalnih vrednosti $z(x, y = konst)$ sem prilagodil polinom tretjega reda. Nato sem prvotnim vrednostim $z(x, y)$ odštel vrednosti prilagojene funkcije. Rezultat tega postopka je prikazan na sliki 5.4.



Slika 5.4: Višinski profil vzorca po postopku izravnave slik za vrednosti magnetnega polja (**A**) $B = 129$ mT in (**B**) $B = 230$ mT. Vodoravne črte prikazujejo linije za kasnejši prikaz prereza površine, ki so prikazani na sliki 5.5.

Kot pričakovano, se je hrapavost s povečanjem magnetnega polja povečala. Lepo so vidni tudi defekti površine, kar potrjuje, da gre za isto območje vzorca. Vodoravne črte na sliki 5.4 prikazujejo območja za katera so prikazani profili $z(x)$ na sliki 5.5. Zaradi preglednosti so vrednosti z zamaknjene. Tu se še lepše vidi, kako se hrapavost poveča s povečanjem magnetnega polja.



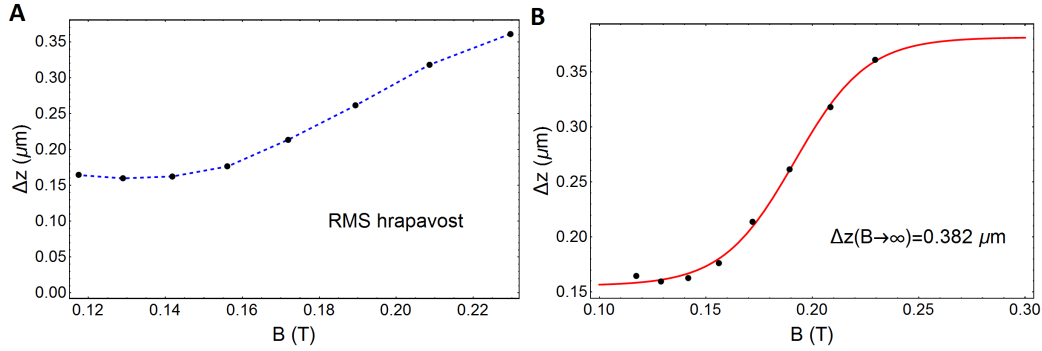
Slika 5.5: Prerezi $z(x)$ pri treh vrednostih y za vrednosti magnetnega polja $B = 129$ mT (**A**) in $B = 230$ mT (**B**).

Hrapavost površine sem iz vrednotil kot kvadrat odmika $z(x, y)$ od povprečne vrednosti $\bar{z}(x, y)$ pri določeni vrednosti magnetnega polja. Odstopanje sem izračunal

kot

$$\Delta z = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (z_i - \bar{z})^2}, \quad (5.1)$$

kjer je N število vseh ovrednotenih točk na površini in $\bar{z}$ povprečna vrednost koordinate z_i in indeks i teče po vseh izmerjenih točkah (x, y) . Tako izračunana hrapavost v odvisnosti od magnetnega polja je prikazana na sliki 5.6. Bistvena sprememba se zgodi med $B = 0.14$ T in $B = 0.23$ T.



Slika 5.6: (A) RMS hrapavost v odvisnosti od magnetnega polja in (B) na dobljeno odvisnost $\Delta z(B)$ prilagojena Sigmoidna funkcija.

Na prvi pogled je videti, da hrapavost (slika 5.6 A) konvergira k neki končni vrednosti. Zato na te meritve prilagodimo Sigmoidno funkcijo [20] (slika 5.6 B), katere enačba je podana kot

$$\Delta z(B) = \frac{a}{1 + be^{-cB}} + d, \quad (5.2)$$

kjer nam parameter a raztegne funkcijo v y smeri, b zamakne funkcijo v smeri osi x , c spremeni strmino in d premakne funkcijo v y smeri. Vrednosti parametrov prilagojene funkcije so podane v tabeli 5.1. Vidimo da prilagojena krivulja konvergira in nam da maksimalno vrednost hrapavosti $\Delta z(B \rightarrow \infty) = 0.38 \pm 0.02 \mu\text{m}$.

parameter	vrednost $\pm$ napaka
a	0.226 ± 0.015
b	$(83.6 \pm 11.1) \times 10^3$
c	59.1 ± 7.3
d	0.156 ± 0.005

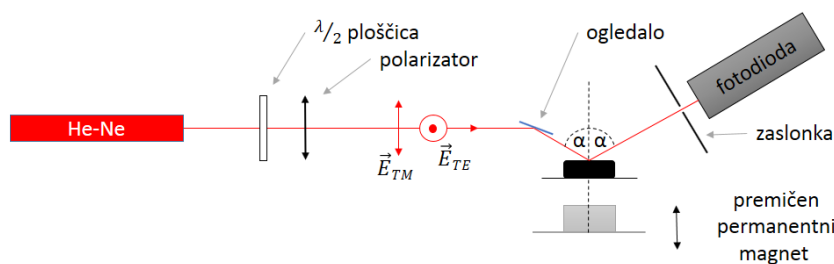
Tabela 5.1: Vrednosti parametrov prilagojene Sigmoidne funkcije.

5.3 Optična reflektivnost

Kot preprostejšo metodo za analizo sprememb hrapavosti sem testiral meritve optične reflektivnosti. Pomeril sem, kako se odboj laserske svetlobe od površine vzorca spreminja v odvisnosti od magnetnega polja. Najprej sem pomeril, kako se spreminja spekularna reflektivnost ter nato še kako se spreminja razpršena reflektivnost oziroma efektivni kot v katerega pada odbita svetloba v odvisnosti od magnetnega polja.

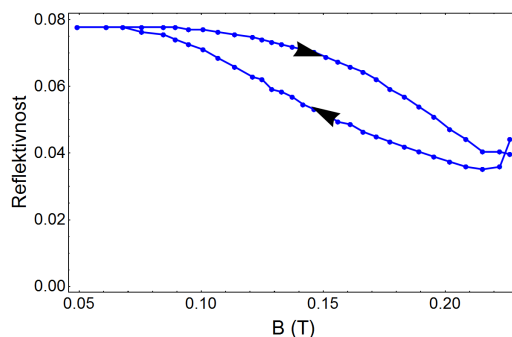
5.3.1 Spekularna reflektivnost

Shema eksperimenta je prikazana na sliki 5.7, kjer smo za izvor svetlobe uporabili linearno polariziran He-Ne laser z valovno dolžino $\lambda = 633$ nm. Z $\lambda/2$ ploščico in polarizatorjem smo kontrolirali vpadno polarizacijo. Laserski žarek smo preko ogledala preusmerili na vzorec pod kotom $\alpha \approx 45^\circ$, od koder se je odbil na fotodiodo. Pod vzorcem je bil na prečnem translatorju fiksiran permanentni magnet.



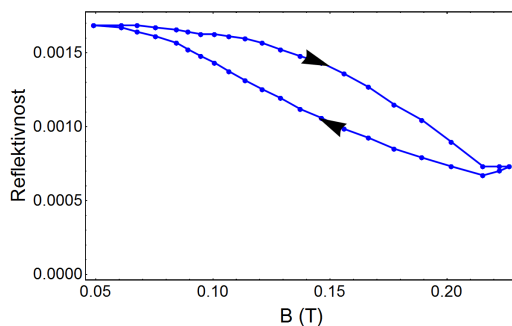
Slika 5.7: Shema postavitve eksperimenta.

Odbita svetloba je padla na fotodiodo znotraj prostorskega kota $\Omega \approx 1.26^\circ$, ki smo ga izbrali z zaslonko pred detektorjem. S slik 5.8 in 5.9 je opazno histerezo obnašanje reflektivnosti, kar smo pričakovali zaradi podobne lastnosti strižnega modula. Reflektivnost za "s" (TE) polarizacijo (slika 5.8) je okoli 8 % pri vrednosti magnetnega polja $B \sim 0$ in pade na 4 % za magnetno polje $B \sim 250$ mT.



Slika 5.8: Reflektivnost kot funkcija magnetnega polja B za polarizacijo "s" (TE).

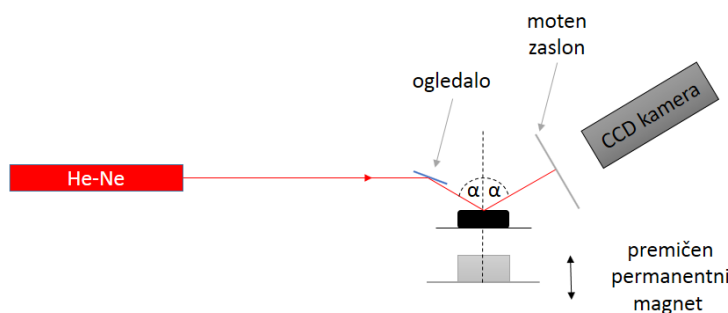
Isti velikostni red zmanjšanja refleksije (za faktor 2) je opazen tudi za "p" (TM) polarizacijo (slika 5.9), le da je tu vrednost reflektivnosti za magnetna polja $B \sim 0$ samo 0.16 %, kar pripisujemo bližini Brewstrovega kota [21].



Slika 5.9: Reflektivnost kot funkcija magnetnega polja B za polarizacijo "p" (TM).

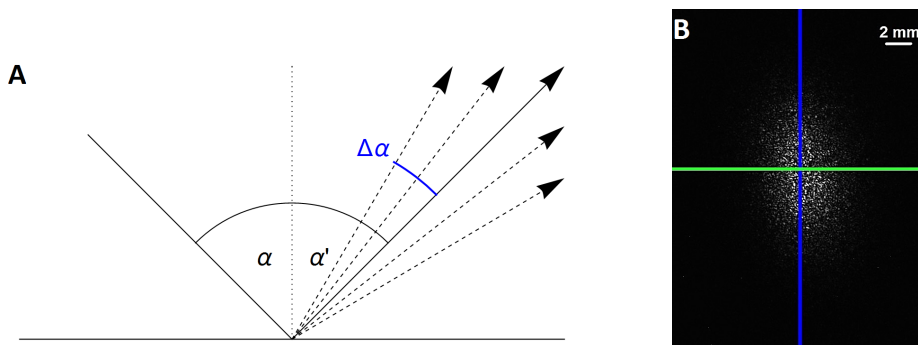
5.3.2 Razpršeni odboj

Eksperimentalna postavitve za opazovanje spreminjanja kotne širine odbitega žarka je ostala enaka, le da smo zaslonko in fotodiodo zamenjali z motnim zaslonom in CCD kamero s katero smo posneli svetlo liso na zaslonu (slika 5.10).



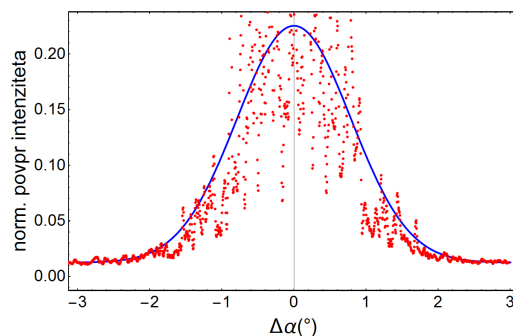
Slika 5.10: Shema postavitve eksperimenta za analizo razpršenega odboja za različne vrednosti magnetnega polja B .

Posneli smo slike razpršenega odboja za različne vrednosti magnetnega polja. Primer take slike je prikazan na sliki 5.11 **B**, kjer je označeno tudi območje, na katerem sem obdeloval sliko. Slika je zrnata zaradi interference laserske svetlobe. Povprečil in normiral sem intenziteto v pasu širine 12 slikovnih elementov, ki jih označuje navpična modra in vodoravna zelena črta.



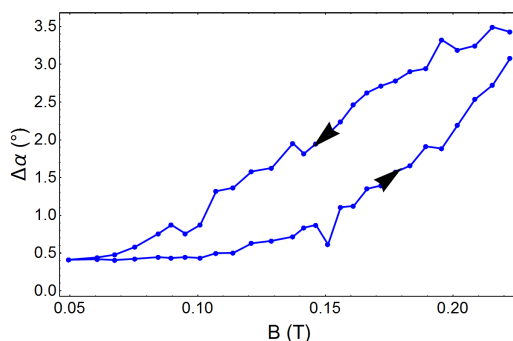
Slika 5.11: (A) shema razpršenega odboja in (B) primer slike razpršeno odbitega žarka. Vodoravna in navpična črta označujeta območje obdelave slike.

Na tako dobljene odvisnosti $I(x)$ oz. $I(y)$, pri čemer I označuje intenziteto svetlobe, sem prilagodil Gaussovo funkcijo (slika 5.12). Iz dobljenega parametra σ sem izračunal širino na polovični višini ($FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$) [22] in nato še ustrezen kot konusa v katerega pada svetloba: $\Delta\alpha = 0.5 \arctan(FWHM/d)$ (slika 5.11 A), kjer je d razdalja med vzorcem in motnim papirjem, ki je bila 125 mm.



Slika 5.12: Primer prečnega profila intenzitete difuzno odbite svetlobe (rdeče točke) in prilagojene Gaussove funkcije (modra črta).

Ker je bil zaslon malenkost nagnjen glede na vpadni snop, je lisa odbite svetlobe na sliki 5.11 elipsaste oblike. Ker pa pričakujemo enako obnašanje za vertikalno in za horizontalno smer, sem rezultate povprečil. Na sliki 5.13 je prikazana odvisnost koničnega kota, v katerega se razpršeno odbija svetloba v odvisnosti od magnetnega polja B . Zopet opazimo značilno histerezo. Večje kot je magnetno polje, bolj izrazito je razpršeno odbijanje svetlobe, kar je posledica povečanja hrapavosti na površini vzorca.



Slika 5.13: Odvisnost koničnega kota razpršeno odbite svetlobe od magnetnega polja B .

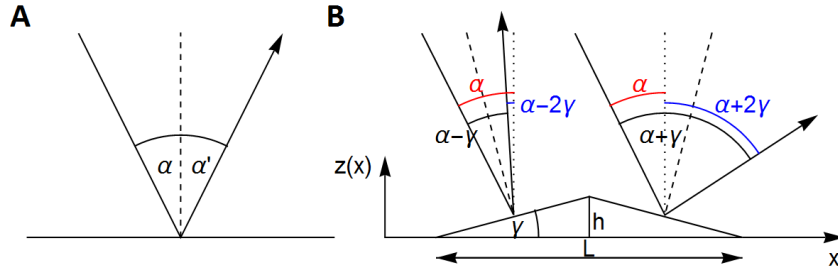
Iz dobljenih vrednosti koničnega kota razpršeno odbite svetlobe lahko napovemo RMS hrapavost in jo primerjamo s tisto dobljeno s profilometrijo. Zato uporabimo preprost model površinske morfologije trikotne oblike. V modelu privzamemo, da imajo izbokline in vdolbine trikotni profil.

Odboj na trikotno oblikovani površini prikazuje slika 5.14 B, s katere razberemo, da je konični kot, v katerega se odbija svetloba velikosti $\Delta\alpha = 2\gamma$. S slike 5.2 A razberemo, da je prečna dolžina izboklin in vboklin na površini vzorca $L \sim 50 \mu\text{m}$. Maksimalen konični kot $\Delta\alpha$ pa preberemo s slike 5.13 in je $\Delta\alpha = 3.3^\circ$. Sedaj imamo

vse podatke, ki jih potrebujemo za izračun višine h .

$$h = \frac{1}{2}L \tan\left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right) \quad (5.3)$$

in dobimo $h = 0.72 \mu\text{m}$.

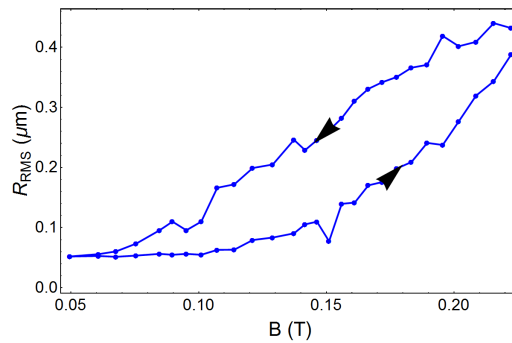


Slika 5.14: (A) shema odboja na ravni površini in (B) shema odboja na nagnjeni oz. trikotni površini.

Trikotno topografijo ponazorimo s funkcijo $z(x) = \left(\frac{h}{L/2}\right)x$, ki jo uporabimo za izračun RMS hrapavosti

$$R_{RMS} = \sqrt{\langle z^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2}{L} \int_0^{L/2} z^2(x) dx} = \frac{h}{\sqrt{3}}, \quad (5.4)$$

kar je splošen rezultat za vsakršni profil “simetrične žage” in kjer je $\bar{z} = 0$. V našem primeru je vrednost RMS hrapavosti pri maksimalnem magnetnem polju tega modela $R_{RMS} = 0.42 \mu\text{m}$. Odvisnost RMS hrapavosti od magnetnega polja pa je prikazana na sliki 5.15

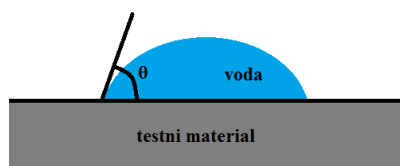


Slika 5.15: RMS hrapavost v odvisnosti od magnetnega polja izračunana iz modela trikotne površinske morfologije.

Primerjajmo sedaj RMS hrapavost izračunano iz meritev optične profilometrije (slika 5.6 A) in RMS hrapavost izračunano iz meritev razpršenega odboja (slika 5.15). Odvisnost RMS hrapavosti ob naraščanju magnetnega polja je podobna, spremembe pa so večje za rezultate izračunane iz meritev razpršenega odboja, pri tej metodi namreč ni težav z “ravnanjem” površine.

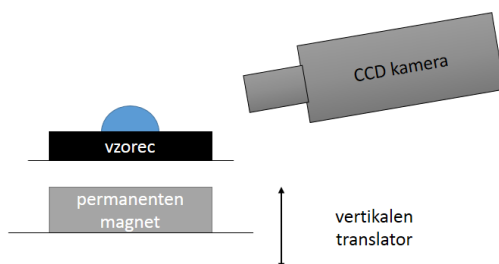
5.4 Omakanje površine

Zaradi poročil o opaženih različnih lastnostih v rasti celičnih kultur na površju magneto-aktivnih elastomerov izpostavljenih magnetnem polju različnih velikostih ([11]), smo se odločili, da raziščemo kako voda omaka površino magneto-aktivnih elastomerov. Voda in vodno okolje sta namreč za biološke celice zelo pomembna. Najlažji način je preko direktnega opazovanja in določanja kontaktnega kota kapljice (slika 5.16)

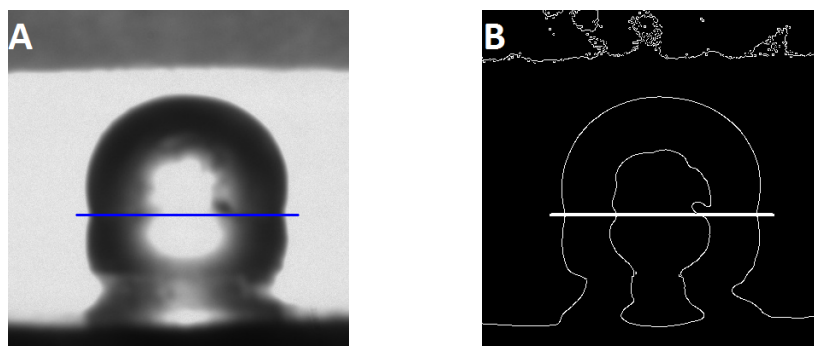


Slika 5.16: Grafični prikaz kontaktnega kota.

Po definiciji je kontaktni kot na stiku med površino kapljice z zrakom in s testnim materialom (tu se stikajo vsa tri agregatna stanja) in opisuje lastnost materiala, ki ji pravimo omočljivost [17][19]. Če je kontaktni kot $\theta < 90^\circ$, rečemo da tekočina omaka podlago, za $\theta > 90^\circ$ pa rečemo, da tekočina ne omaka podlage. Shema eksperimenta je prikazana na sliki 5.17.



Slika 5.17: Shema postavitve eksperimenta za snemanje slik kapljic vode na vzorcu MAE za različne vrednosti magnetnega polja B .

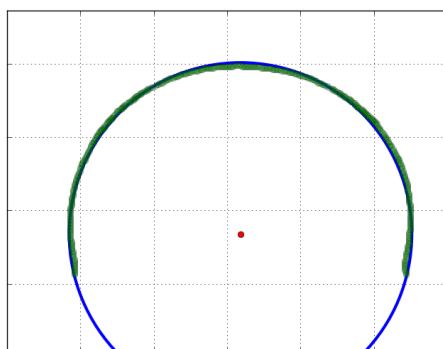


Slika 5.18: (A) primer slike kapljice, modra črta označuje kontaktno ravnino oz. linijo. (B) primer konture kapljice, bela črta označuje kontaktno linijo.

Slike kapljic (primer slika 5.18 A) sem obdeloval s programom, ki sem ga napisal v programskem jeziku Python. Na rob kapljice (konturo) sem prilagodil krožnico

(primer konture kapljice je prikazan na sliki 5.18 **B**) in na stičišču s kontaktno linijo določil vrednost prvega odvoda krožnice glede na horizontalo.

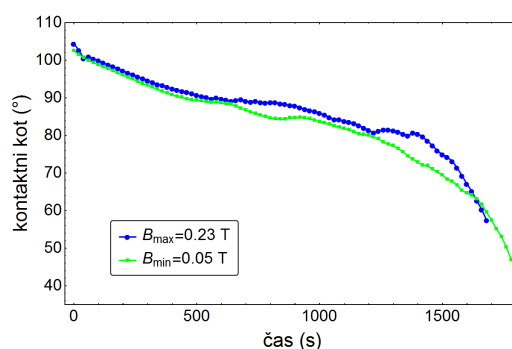
Primer konture roba kapljice in le-tej prilagojene krožnice je prikazan na sliki 5.19. Razberemo lahko, da je ujemanje konture (zelene točke) in prilagojene krožnice (modra črta) zelo dobro.



Slika 5.19: Primer konture roba kapljice (zeleno) in prilagojene krožnice (modro) ter središče prilagojene krožnice (rdeče).

5.4.1 Izparevanje kapljice

Na začetku smo opazovali spreminjanje kontaktnega kota med izparevanjem vodne kapljice pri konstantni vrednosti magnetnega polja B . Pri tem se volumen vode zmanjšuje in zaradi tega vrednosti θ iz začetne vrednosti θ_a prehaja proti vrednosti θ_r (slika 4.6). Začetni volumen kapljice je bil v vseh primerih $5 \mu\text{l}$. Rezultati so prikazani na sliki 5.20.

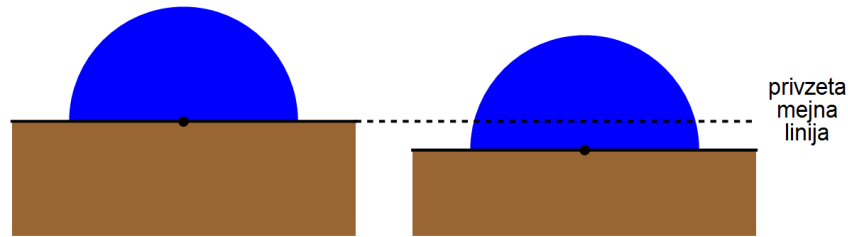


Slika 5.20: Spreminjanje kontaktnega kota vodne kapljice na površini MAE med izparevanjem pri dveh vrednostih magnetnega polja B .

S slike 5.20 je razvidno, da so spremembe kontaktnega kota na časovnem intervalu $0 < t < 500 \text{ s}$ približno linearne, zato so bili vsi nadaljnji eksperimenti opravljeni v tem časovnem intervalu.

5.4.2 Spreminjanje kontaktnega kota pri spreminjanju magnetnega polja

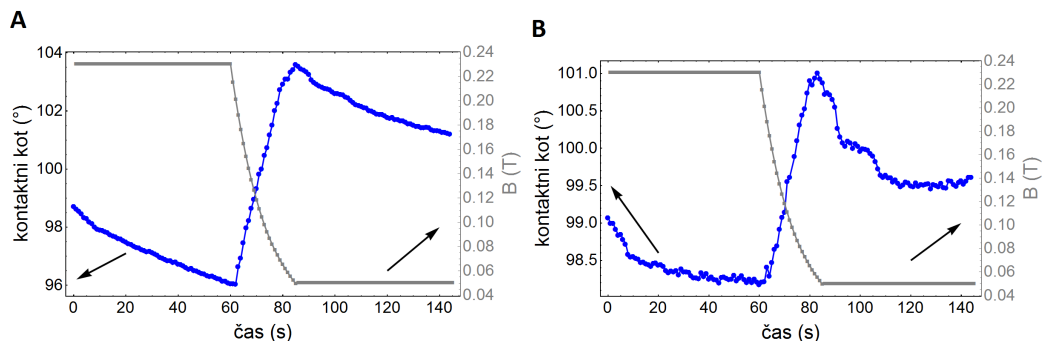
Kot je bilo že omenjeno, se zaradi mehkosti materiala debelina vzorca ob spreminjanju magnetnega polja B spreminja. Kar pomeni, da kontaktna linija določena na začetku meritve, kasneje ni več prava kontaktna linija. Zato sem poleg izračuna kontaktnega kota iz prvega odvoda krožnice glede na fiksno kontaktno linijo, naredil še izračun kontaktnega kota iz radija prilagojene krožnice, za katerega se izkaže, da je ob določenih predpostavkah neodvisen od posedanja oz. premikanja površine substrata (slika 5.21). Postopek izračuna je opisan v dodatku A.



Slika 5.21: Učinek posedanja površine: zaradi krčenja vzorca se naklonski kot kontaktne linije glede na privzeto mejno linijo zmanjšuje, njen polmer pa pri tem ostaja enak. Zato je izračun kontaktnega kota iz polmera kapljice bolj zanesljiv.

Najprej si pogledjmo primer, ko magnet oddaljimo od vzorca in s tem magnetno polje $B = 0.23$ T zmanjšamo na $B = 0.05$ T. Na sliki 5.22 **A** vidimo, da s časom kontaktni kot pada, kar je posledica izparevanja kapljice. Ker je pri izračunu kontaktnega kota iz radija eden izmed približkov tudi privzete konstantnega volumna kapljice, na sliki 5.22 **B** ne opazimo takega trenda, je pa radij prilagojene krožnice manj stabilen, zato tudi opazimo več oscilacij.

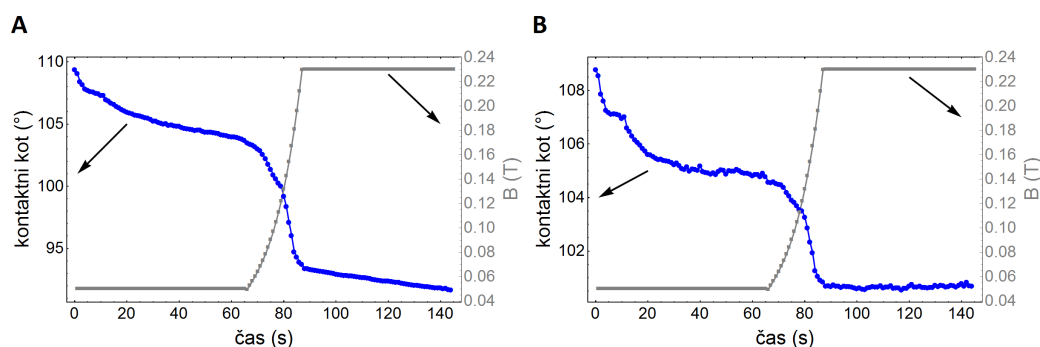
Razlika v kontaktnem kotu za dve različni vrednosti magnetnega polja, izračunano iz prvega odvoda, je 7.5° (slika 5.22 **A**), medtem ko je razlika v kontaktnem kotu, izračunanem iz radija kapljice vsaj 3 krat manjša in je nekje med 1° in 2.5° (slika 5.22 **B**).



Slika 5.22: **(A)** spreminjanje kontaktnega kota (**modro**) med spremembo magnetnega polja (**sivo**) izračunano iz prvega odvoda, **(B)** izračunan kontaktni kot iz radija prilagojene krožnice.

Sedaj magnet približamo vzorcu in s tem magnetno polje $B = 0.05$ T povečamo

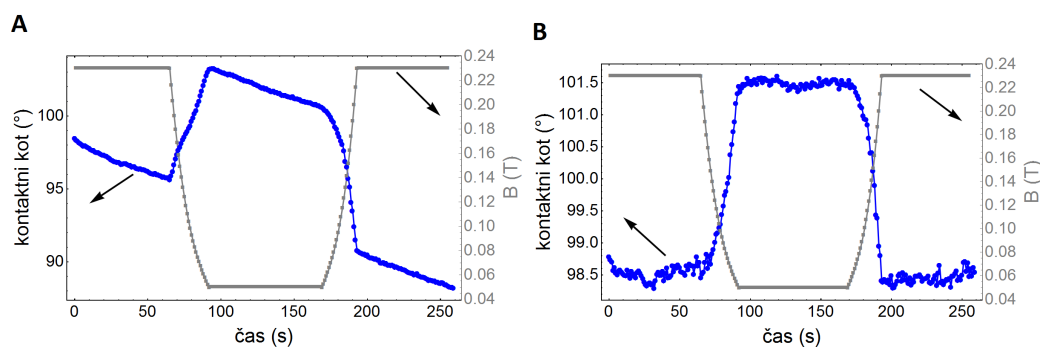
na $B = 0.23$ T. Kontaktni kot izračunan iz prvega odvoda se zmanjša za okoli 10° (slika 5.23 A), kontaktni kot izračunan iz radija pa se zmanjša približno za tretjino manj (slika 5.23 B).



Slika 5.23: (A) spreminjanje kontaktnega kota (**modro**) med spremembo magnetnega polja (sivo) izračunano iz prvega odvoda, (B) izračunano iz radija prilagojene krožnice.

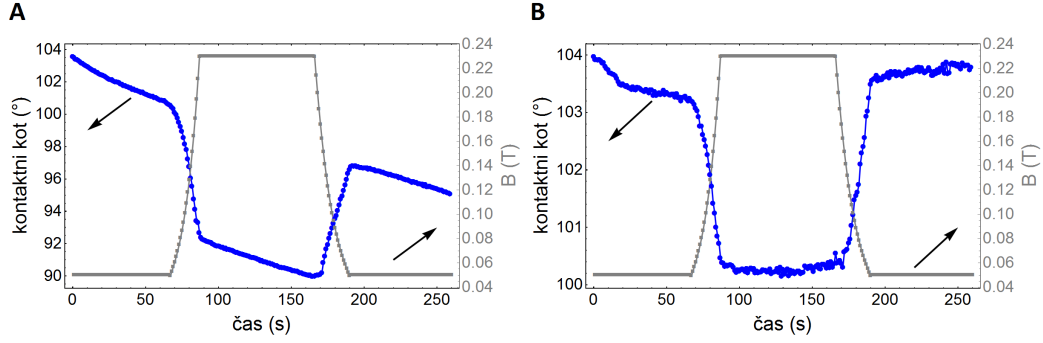
Sedaj si pogledjmo še primera, ko magnetno polje spremenimo dvakrat. Najprej pogledjmo primer, ko magnetno polje $B = 0.23$ T zmanjšamo na $B = 0.05$ T ter ga nato po približno 60 sekundah ponovno povečamo na $B = 0.23$ T.

Na sliki 5.24 opazimo, da so spremembe v kontaktnem kotu reverzibilne, če zanemarimo spremembe zaradi izhlapevanja. Kot smo opazili že v prejšnjih primerih, so tudi tukaj spremembe v kontaktnem kotu izračunane iz radija prilagojene krožnice (slika 5.24 B) približno trikrat manjše, kot pa tiste, ki so bile izračunane iz prvega odvoda konturne linije glede na fiksno mejno linijo (slika 5.24 A).



Slika 5.24: (A) spreminjanje kontaktnega kota (**modro**) med spreminjanjem magnetnega polja (sivo) izračunano iz prvega odvoda, (B) izračunano iz radija prilagojene krožnice.

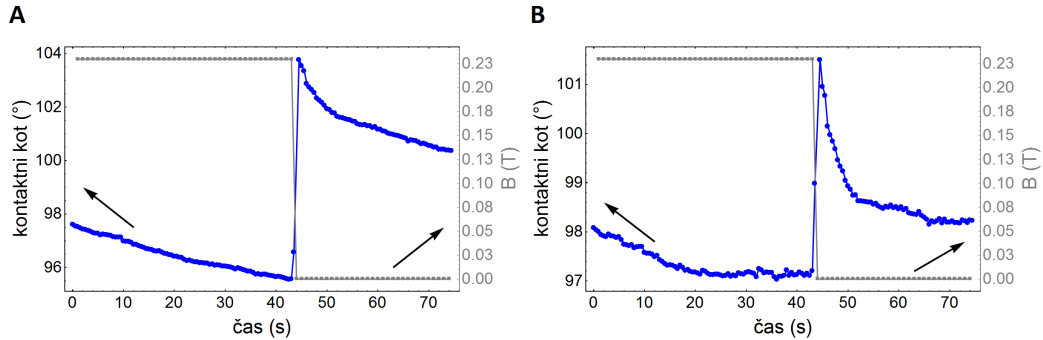
Sedaj raziščimo še primer, ko magnetno polje $B = 0.05$ T povečamo na $B = 0.23$ T ter ga nato po približno 60 sekundah ponovno zmanjšamo na $B = 0.05$ T. Tudi v tem primeru so spremembe reverzibilne ter so za približno 3 krat manjše za kontaktne kote izračunane iz radija (slika 5.25 B), kot pa za kontaktne kote izračunane iz vrednosti prvega odvoda (slika 5.25 A).



Slika 5.25: (A) spreminjanje kontaktnega kota (**modro**) med spreminjanjem magnetnega polja (**sivo**) izračunano iz prvega odvoda, (B) izračunano iz radija prilagojene krožnice.

Zanimala nas je tudi hitrost relaksiranja površinske morfologije vzorca. Za to meritev potrebujemo hitro spremembo magnetnega polja. To smo dosegli s hitrim umikom permanentnega magneta. Se pravi da smo magnetno polje z $B = 0.23$ T zmanjšali na zemeljsko magnetno polje $B \sim 45 \mu\text{T}$ kar se da hitro.

Spreminjanje kontaktnega kota ob hitri spremembi magnetnega polja je prikazano na sliki 5.26 za oba načina izračunavanja.



Slika 5.26: Spreminjanje kontaktnega kota (**modro**) s časom med hitro spremembo magnetnega polja (**sivo**) (A) izračunano iz prvega odvoda in (B) izračunano iz radija prilagojene krožnice.

Zanima nas kakšna je konstanta relaksacije oz. značilen čas v katerem se kontaktni kot relaksira. Zato na izračunane vrednosti $\theta(t)$ za kontaktne kote po hitri spremembi magnetnega polja B prilagodim eksponentno padajočo krivuljo

$$\theta(t) = ae^{-b*t+c} + d. \quad (5.5)$$

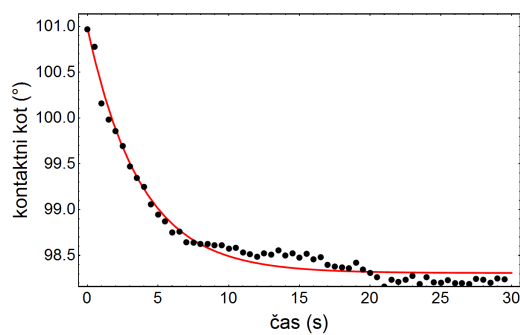
Krivuljo sem prilagodil na vrednosti $\theta(t)$ pridobljene iz radijev prilagojene krožnice (slika 5.26 B). Vrednosti prilagojenih parametrov z napakami so podani v tabeli 5.2.

Na sliki 5.27 je prikazana prilagojena eksponentna funkcija skupaj z vrednostmi $\theta(t)$. Zaradi lažjega prilagajanja sem prestavil časovno os, tako da se čas začne šteti v trenutku spremembe magnetnega polja.

parameter	vrednost $\pm$ napaka
a	0.297 ± 0.005
b	0.27 ± 0.01
c	2.200 ± 0.001
d	98.31 ± 0.02

Tabela 5.2: Vrednosti parametrov prilagojene eksponentno padajoče funkcije.

Karakterističen čas, v katerem se kontaktni kot relaksira izračunamo kot $\tau = 1/b$ in ima vrednost $\tau = 3.7 \pm 0.1$ s.



Slika 5.27: Izmerjene vrednosti kontaktnega kota po hitri spremembi magnetnega polja ter prilagojena eksponentna funkcija.

Poglavje 6

Zaključek

Rezultati kažejo, da je hrapavost površine magneto-aktivnih elastomerov močno odvisna od magnetnega polja, v katerem se nahaja. RMS hrapavost je v odsotnosti magnetnega polja okoli desetinke mikrometra, medtem ko se v magnetnem polju 230 mT poveča za okrog tri krat. RMS hrapavost izračunana s poenostavljenim modelom iz koničnega kota razpršeno odbite svetlobe je po velikosti podobna tisti, ki je bila izračunana iz meritev hrapavosti površine. Spremembe hrapavosti pri spreminjanju magnetnega polja pa so večje. Razliko pripisujemo različnim učinkom zvijanja površine na eno in drugo vrsto meritev.

Skozi celotno raziskavo smo opazili histerezo obnašanje različnih fizikalnih lastnosti ob povečevanju in zmanjševanju magnetnega polja. Tovrstno obnašanje je najverjetneje posledica ireverzibilnih premikov prahu karbonilnega železa (CIP) v elastomerni okolici. Karbonilno železo čuti magnetno silo, ko je izpostavljeno magnetnemu polju, pri njegovem prerazporejanju v elastomeru pa pride do nereverzibilnih premikov elastomerne mreže.

Spreminjanje kontaktnega kota kapljic vode zaradi sprememb efektivne kontaktne površine je v skladu z Wenzlovim omakalnim modelom ($\cos \theta^* = r \cos \theta_Y$) zanemarljivo. Na kontaktni kot pri tem modelu vpliva sprememba faktorja $r = \frac{S}{S_0}$ (kjer je S površina hrapave ploskve, S_0 pa površina gladke ploskve, se pravi projekcija hrapave površine na ravno podlago). Iz profilometričnih slik smo izračunali, da je $r(B = 0.12T) \approx 1.001$ in $r(B = 0.23T) \approx 1.002$, kar je povsem zanemarljiv učinek za omakanje.

Drugi razlog za spreminjanje omakalnega kota kapljic vode s spreminjanjem magnetnega polja je v spreminjanju kemijske sestave površine. Ob povečanju magnetnega polja se karbonilni delci vedno bolj narivajo na površino MAE in ker je njihova površina hidrofilna, se kontaktni kot zmanjša, kar se ujema z meritvami. V neki podobni raziskavi so korejski raziskovalci nedavno opazili obratne spremembe kontaktnih kotov kot v naši, vendar so oni uporabili silanizirane karbonilne delce, ki pa so zaradi silanizirane prevleke hidrofobni [6], tako da se je v tem primeru kontaktni kot s povečanjem magnetnega polja povečal. Iz tega lahko zaključimo, da z ustrezno izbiro hidrofobnih ali hidrofilnih karbonilnih delcev lahko reguliramo učinek, ki ga bo imelo magnetno polje na omakalne lastnosti površine MAE.

Literatura

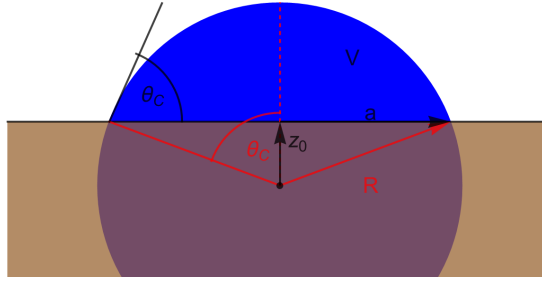
- [1] H. See and R. Tanner, “Shear rate dependence of the normal force of a magnetorheological suspension,” *Rheologica acta*, vol. 42, no. 1-2, pp. 166–170, 2003.
- [2] H.-N. An, S. J. Picken, and E. Mendes, “Direct observation of particle rearrangement during cyclic stress hardening of magnetorheological gels,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 48, pp. 11995–12001, 2012.
- [3] S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov, L. Nikitin, G. Filipcsei, A. Khokhlov, and M. Zrinyi, “Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part i. preparation and characterization of the elastic materials,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 18, no. 11, pp. 883–890, 2007.
- [4] T. Borbáth, S. Günther, D. Y. Borin, T. Gundermann, and S. Odenbach, “X μ ct analysis of magnetic field-induced phase transitions in magnetorheological elastomers,” *Smart Materials and Structures*, vol. 21, no. 10, p. 105018, 2012.
- [5] D. Romeis, V. Toshchevikov, and M. Saphiannikova, “Elongated microstructures in magneto-sensitive elastomers: a dipolar mean field model,” *Soft matter*, vol. 12, no. 46, pp. 9364–9376, 2016.
- [6] S. Lee, C. Yim, W. Kim, and S. Jeon, “Magnetorheological elastomer films with tunable wetting and adhesion properties,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 35, pp. 19853–19856, 2015.
- [7] G. Stepanov, D. Y. Borin, E. Y. Kramarenko, V. Bogdanov, D. Semerenko, and P. Storozhenko, “Magnetoactive elastomer based on magnetically hard filler: synthesis and study of viscoelastic and damping properties,” *Polymer science series A*, vol. 56, no. 5, pp. 603–613, 2014.
- [8] V. V. Sorokin, I. A. Belyaeva, M. Shamonin, and E. Y. Kramarenko, “Magnetorheological response of highly filled magnetoactive elastomers from perspective of mechanical energy density: Fractal aggregates above the nanometer scale?,” *Physical Review E*, vol. 95, no. 6, p. 062501, 2017.
- [9] “Dinamični modul,” 2017-09-06. https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_modulus.
- [10] A. Stoll, M. Mayer, G. J. Monkman, and M. Shamonin, “Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 2, 2014.

- [11] M. Mayer, R. Rabindranath, J. Börner, E. Hörner, A. Bentz, J. Salgado, H. Han, H. Böse, J. Probst, M. Shamonin, *et al.*, “Ultra-soft pdms-based magnetoactive elastomers as dynamic cell culture substrata,” *PloS one*, vol. 8, no. 10, p. e76196, 2013.
- [12] “Hrapavost površine,” 2017-09-06. https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_roughness.
- [13] *A Practical Guide to SPM, Scanning Probe Microscopy*. Veeco Instruments, 2005.
- [14] “Mikroskop na atomsko silo,” 2017-09-06. https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy.
- [15] “Optični profilometer,” 2017-09-06. <https://www.zygo.com/?/met/profilers/opticalprofilersabout.htm>.
- [16] “Optični profilometer,” 2017-09-06. <http://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>.
- [17] E. Bormashenko, “Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 222, pp. 92–103, 2015.
- [18] A. Amirfazli and A. Neumann, “Status of the three-phase line tension: a review,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 110, no. 3, pp. 121–141, 2004.
- [19] “Kontaktни kot,” 2017-08-18. https://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle.
- [20] “Sigmoidova funkcija,” 2017-08-17. https://en.wikipedia.org/wiki/Sigmoid_function.
- [21] “Brewsterjev kot,” 2017-08-18. https://en.wikipedia.org/wiki/Brewster%27s_angle.
- [22] “Gaussova funkcija,” 2017-08-18. https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_function.

Dodatek A

Izračun kontaktnega kota iz radija prilagojene krožnice

Ob privzetku, da je kapljica krogelne oblike lahko kontaktni kot izračunamo tudi iz prostornine V , kjer pa moramo privzeti, da je prostornina konstanta skozi cel proces spreminjanja magnetnega polja B .



Slika A.1: Skica krogelne kapljice z označenimi parametri.

Da izračunamo prostornino krogelne kapljice, jo najprej navidezno razdelimo na plasti debeline dz in ploščino πa^2 , kjer lahko spremenljivko a izrazimo iz radija R in višine z na kateri se nahaja naša navidezna plast preko pitagorovega izreka $a^2 = R^2 - z^2$. Sedaj vse plasti seštejemo oz. pointegriramo

$$V = \int_{z_0}^R \pi (R^2 - z^2) dz = \pi R^2 z \Big|_{z_0}^R - \pi \frac{z^3}{3} \Big|_{z_0}^R = \frac{2\pi}{3} R^3 - \pi R^2 z_0 + \frac{\pi}{3} z_0^3. \quad (\text{A.1})$$

Sedaj upoštevamo še zvezo med središčnim kotom ter parametroma z_0 in R , kjer je $\cos(\theta) = \frac{z_0}{R}$ oz. $z_0 = R \cos \theta$. Tako izražen z_0 vstavimo v enačbo (B.1) in dobimo

$$V = \frac{\pi}{3} R^3 ((\cos \theta + 2) (\cos \theta - 1)^2). \quad (\text{A.2})$$

Ker prostornina ni enostavno povezana z kontaktnim kotom, je potrebno narediti še nekaj približkov.

Začetno prostornino kapljice izračunamo iz začetnega kontaktnega kota izračunanega iz prvega odvoda in radija, ki je v pixlih, zato sem začetno vrednost postavil na 1, vse druge pa prilagodil glede na to R/R_0 . To nam sicer ne da prave prostornine kapljice, pač pa navidezno prostornino spremenjeno zaradi normalizacije

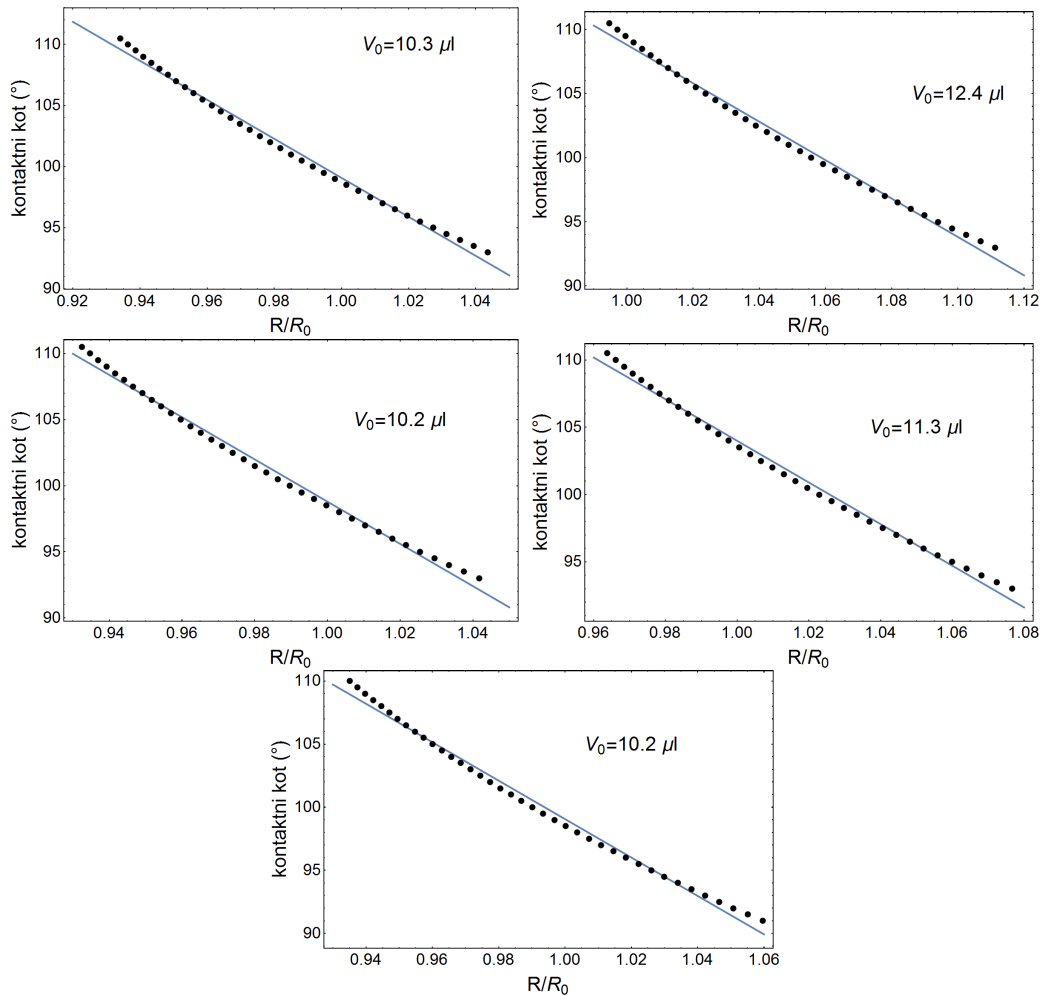
Dodatek A. Izračun kontaktnega kota iz radija prilagojene krožnice

radija. Vrednosti R/R_0 priredimo tako, da najprej odštejemo spreminjanje radija zaradi izhlapevanja.

Sedaj narišemo odvisnost kota θ od relativnega radija R/R_0 , v okolici vrednosti $R/R_0 \sim 1$. Na to lahko v prvem približku prilagodimo linearno funkcijo, na podlagi katere izračunamo vrednosti kontaktnega kota v odvisnosti od sprememb radija.

$$\theta = a + b \left(\frac{R}{R_0} \right). \quad (\text{A.3})$$

Primeri prilagojenih linearnih funkcij so prikazani na sliki A.2. Volumen kapljice je bil dejansko okoli $V = 5 \mu\text{l}$, vendar smo ga tu priredili, ker s slike ne moremo določiti dejanskega radija, tako da smo radij vzeli kar eno enoto, volumen pa temu primerno priredili.



Slika A.2: Prilagojene linearne funkcije k slikam 5.22 B 5.23 B 5.24 B 5.25 B in 5.26 B.

Vrednosti parametrov prilagojenih linearne funkcije se nahajajo v tabeli A.1, ki si sledijo po enakem vrstnem redu kot na sliki A.2 grafi.

	slika5.22 B	slika5.23 B	slika5.24 B	slika5.25 B	slika5.26 B
a	258 ± 2	258 ± 2	258 ± 2	259 ± 2	251 ± 2
b	-159 ± 2	-150 ± 2	-160 ± 2	-155 ± 2	-153 ± 2

Tabela A.1: Vrednosti parametrov z napakami prilagojene linearne funkcije.

