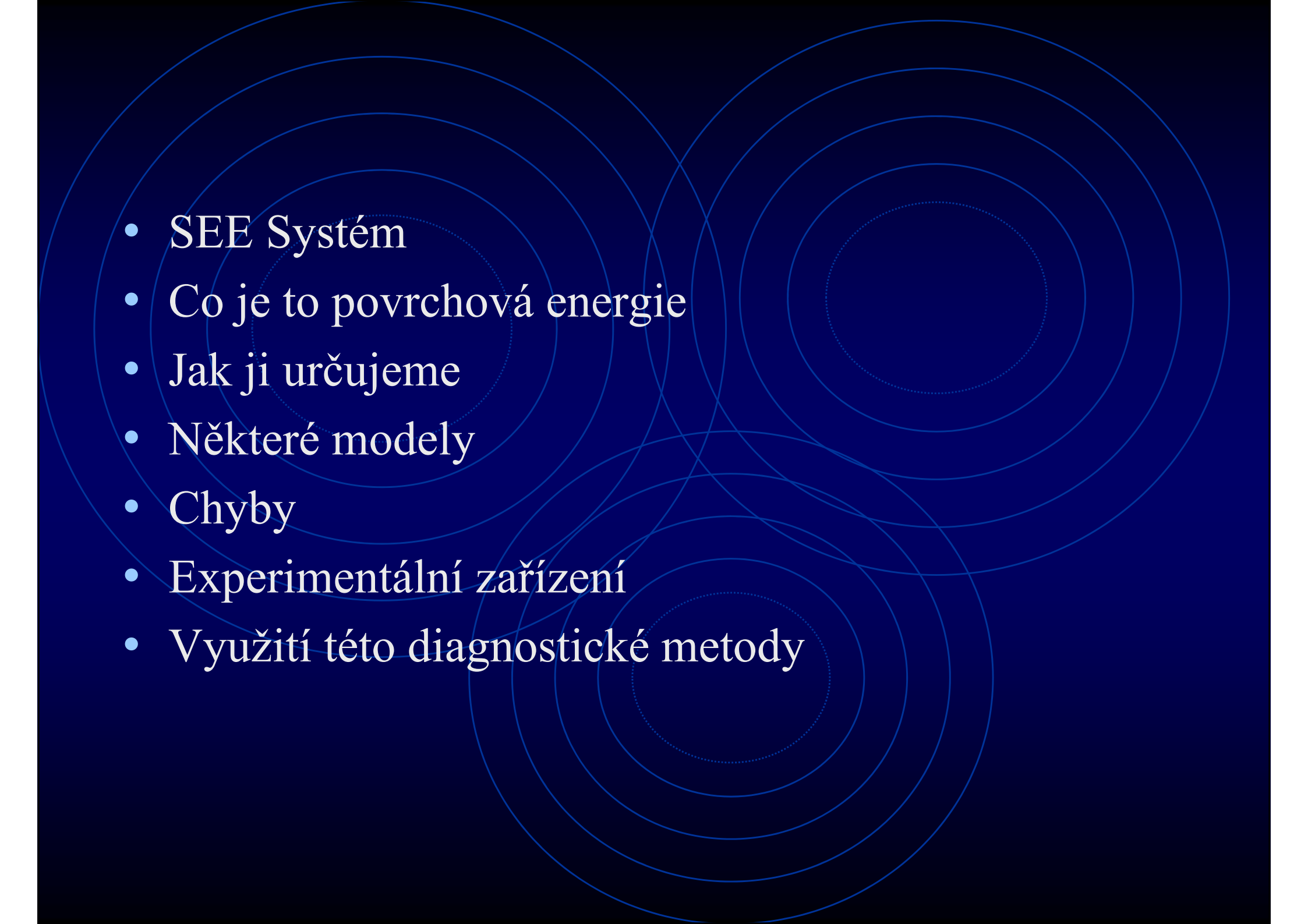


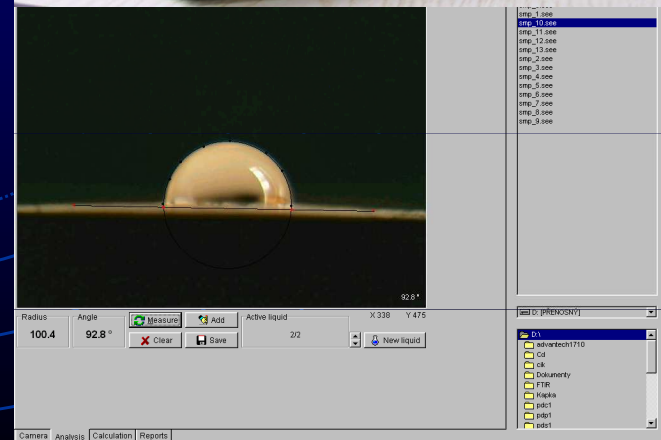
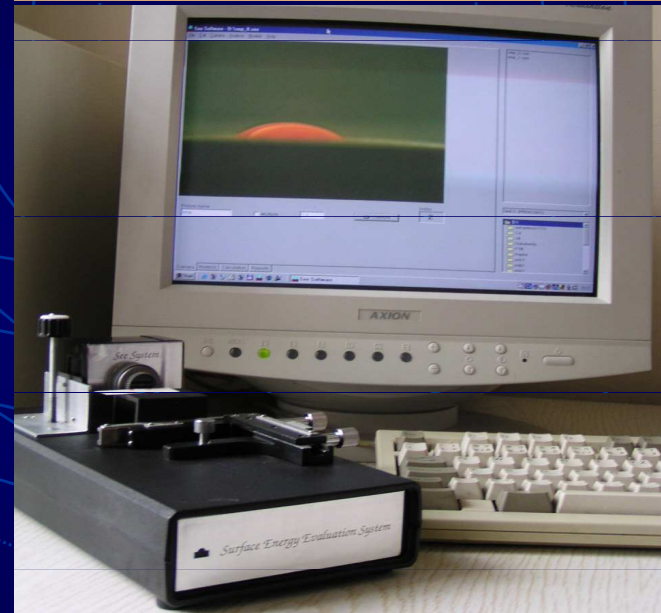
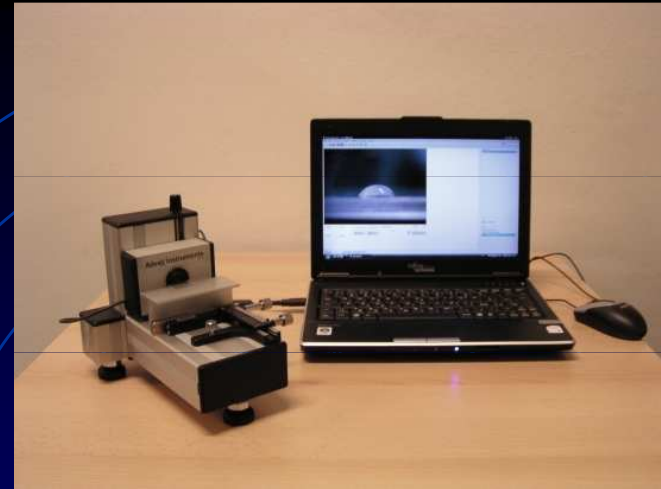


# Určování povrchových energií pevných látek

- 
- SEE Systém
  - Co je to povrchová energie
  - Jak ji určujeme
  - Některé modely
  - Chyby
  - Experimentální zařízení
  - Využití této diagnostické metody

# Surface Energy Evaluation System

- ⇒ system s CCD kamerou
- ⇒ jednoduchá manipulace
- ⇒ možnost ukládání časového vývoje kapky
- ⇒ software s výpočtem Povrchových energií PL Pomocí běžných modelů
- ⇒ databáze parametrů testovacích kapalin
- ⇒ chybová analýza
- ⇒ dáváme provize
- ⇒ nízká cena (1/10 běžných zařízení)



# Co je to povrchová energie?

- Povrchové napětí (kapaliny)
- Povrchová energie (pevné látky)

Definice:

Označení-----  $\gamma$

$$W = \gamma \Delta A$$

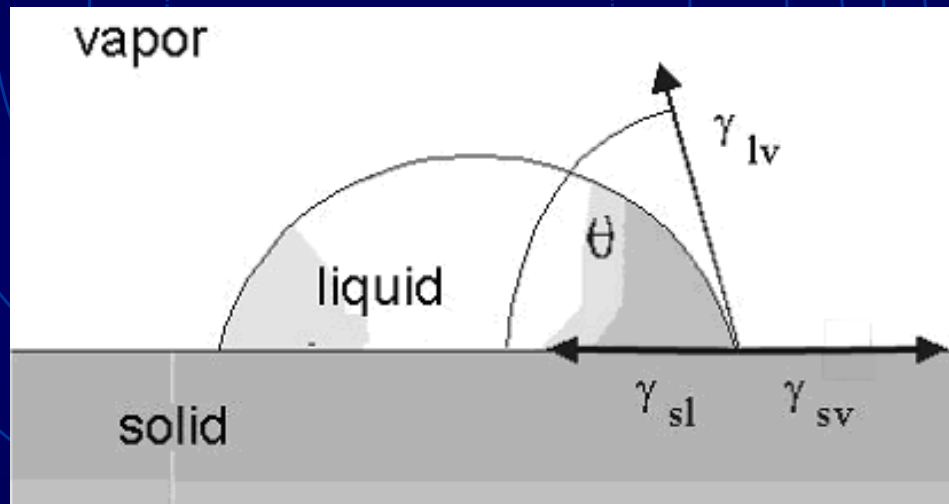
Práce  $W$  nutná pro vytvoření jednotky  
plochy  $\Delta A$

Celkovou Helmholtzovu vlnou energii  $F_{\text{tot}}$  systému lze psát

$$F_{\text{tot}} = NF_a + AF_{\text{surf}}$$

$F_a$  je Helmholtzova vlná energie odpovídající 1 atomu,  $N$  je počet atomů v objemu material,  $F_{\text{surf}}$  je Helmholtzova vlná energie odpovídající jednotce plochy.

Kápneme kapku kapaliny l na horizontální povrch pevné látky s, kde systém je v kontaktu s atmosférou v, tato zaujme tvar části koule.

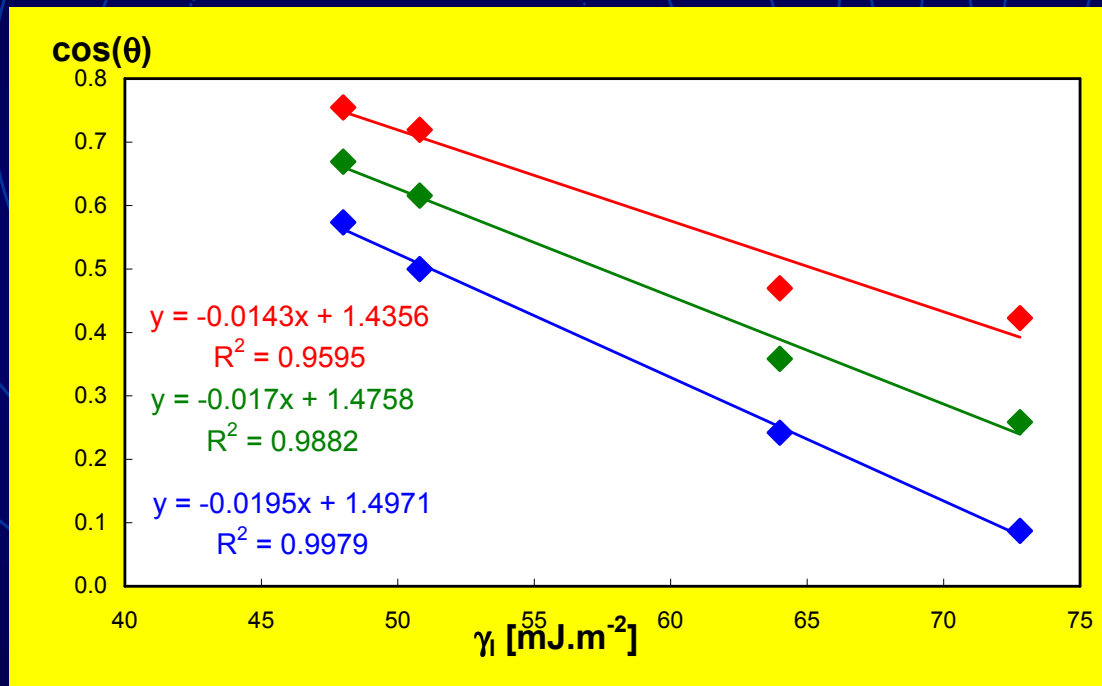


Youngova rovnice popisuje rovnováhu mezi povrchovým napětím a třífázovým rozhraním

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$$

# Zismanova metoda

$$\cos \theta = f(\gamma_l)$$



Závislost lze fitovat následující rovnicí

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

$\Phi$  - faktor rozhraní

$$\gamma_s = \frac{\gamma_c}{\Phi^2}$$

Úpravou Zismanovy a Young Dupreho rovnice dostaneme:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_c + \frac{1 - \cos \theta}{b \cos \theta}$$

Další úpravou získáme:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\Phi \sqrt{\gamma_{lv} \gamma_{sv}}$$

Dalšími úpravami vznikne:

$$\cos \theta \cong -1 + 2\Phi \left( \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right)^{1/2}$$



# Modely založené na bázi stavové rovnice

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$$

Berthold předpokládal následující závislost:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}$$

Kombinací s Youngovou rovnicí dostaneme:

$$\cos \theta = -1 + 2\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}$$

Ward a Neuman termodynamicky prokázali existenci stavové rovnice.

$$\gamma_{sl} = \frac{(\sqrt{\gamma_{sv}} - \sqrt{\gamma_{lv}})^2}{(1 - 0,015\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}})}$$

Kombinací s Young-Dupreho rovnicí dostaneme:

$$\cos \theta = \frac{(0,015\gamma_{sv} - 2,00)\sqrt{\gamma_{sv} + \gamma_{lv} + \gamma_{lv}}}{\gamma_l(0,015\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}} - 1)}$$

Další odvození provedl Li a Neuman:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$$

Kombinací s Young-Dupreho rovnicí dostaneme:

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

Kwok a Neuman navrhli následující stavovou rovnici:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} \left(1 - 0.0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2\right)$$

Kombinací s Young-Dupreho rovnicí dostaneme:

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}\right)^{1/2} \left(1 - 0.0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2\right)$$

Wu vyjádřil stavovou rovnici ve tvaru:

$$\gamma_c = \frac{\gamma_1 (1 + \cos \theta)^2}{4}$$

# Fowkesova teorie

Je základem pro všechny moderní modely, bere v úvahu všechny síly které působí mezi kapalinou a pevnou látkou.

Pro disperzní síly

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots$$

## Základní typy vazeb:

-kovalentní- vzniká překrytím orbitalů obou atomů z nichž každý obsahuje jeden vazebný elektron, za vytvoření elektronového páru, oba atomy sdílejí společný el. pár

-iontová- extrémně polární kovalentní vazba, velký rozdíl elektronegativity mezi atomy

-kovová- atomy kovů jsou charakteristické tím, že obsahují silně vázané vnitřní elektrony a slabě vázané 1 – 2 valenční elektrony. Její podstatou je rovněž překrývání valenčních orbitalů jako u kovalentní vazby.

# Slabší vazebné interakce

- Van der Waalsovy síly
- vodíkový můstek

## Van der Waalsovy síly

- coulombovské síly–u takových atomových útvarů které již mají permanentní dipól (Kesonův efekt)( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ )
- indukční síly-molekuly s permanentním dipólem vyvolávají deformaci el. obalu a vznik indukovaného dipólu (Debyeův efekt) ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , ethan, butadien apod.)
- disperzní síly-kladné náboje jader atomů nejsou úplně elektrostaticky odstíněny vlastními elektrony-působí proto na elektrony všech molekul (Londonův efekt)

# Owens and Wendtova teorie

Rozšíření Fowkesovy teorie, kde interakční energie disperzních sil je vyjádřena jako geometrický střed polárních a disperzních komponent kapaliny a pevné látky:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Kombinací s Young-Dupreho rovnicí dostaneme:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Regresní metoda:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$$

# Owens and Wendtova teorie

Rozšíření Fowkesovy teorie, kde interakční energie disperzních sil je vyjádřena jako geometrický střed polárních a disperzních komponent kapaliny a pevné látky:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Kombinací s Young-Dupreho rovnicí dostaneme:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Regresní metoda:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$$

$$Y = A + Bx$$



# Wuova teorie

Wu odvodil metodu kombinující harmoniký a geometrický průměr:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left( \frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right)$$

Kombinací s Young- Dupre rovnicí dostaneme:

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_{li} = 4 \left( \frac{\gamma_s^d \gamma_{li}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{li}^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_{li}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{li}^p} \right)$$

Tato teorie je použitelná pro vysoce energetické povrchy (oxidy, kovy, grafit apod.)

# Acid-base teorie

Předpokládá, že celková pov.en.  $\gamma$  je složena z Lifshitz-Van der Waalsovy- LW a acid-base AB komponenty.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

Lewisova teorie kyselin a zásad –zásada každá částice, která má alespoň jeden elektronový pár schopný zprostředkovat vznik donor-akceptorové vazby s další částicí (kovalentní, iontová, kovová)

Lifshitz-Van der Wallsovy síly- (coulombovské, indukční, disperzní, vodíkový můstek)

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots$$

Povrchovou energii lze počítat

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_l = 2 \left( \sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right)$$

Mezi AB a kyselou  $\gamma^+$  (elektron/akceptorovou) a zásaditou  $\gamma^-$  (elektron/donorovou) komponentou:

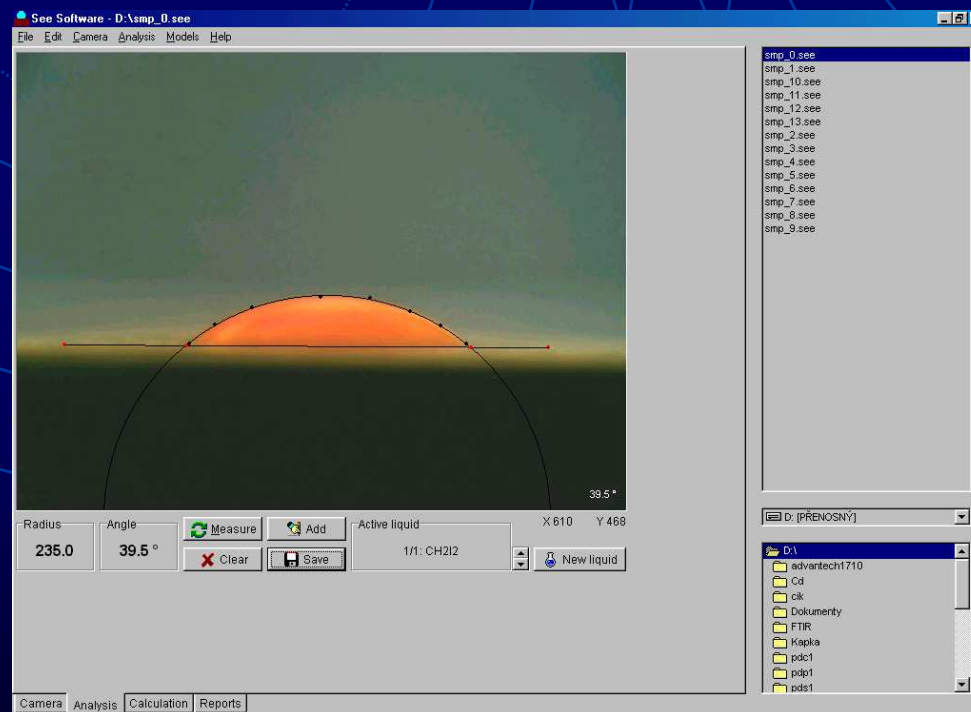
$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

Regresní acid -base

$$\frac{1 + \cos \theta_1}{2} \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+} \sqrt{\frac{\gamma_1^-}{\gamma_1^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^-} \sqrt{\frac{\gamma_1^+}{\gamma_1^{LW}}}$$

# Měření kontaktního úhlu

Metoda založená na sledování tvaru kapky testovací kapaliny usazené na povrch vzorku



# Testovací kapaliny

- Nesmí reagovat s testovaným materiálem
- Musí mít známé a stálé parametry
- Neměly by být toxické
- Povrchové napětí kapalin musí být vyšší než povrchová energie pevných látek
- Nesmí se rychle vypařovat

Používané kapaliny: voda, glycerol, etylenglykol, formamid, diiodmetan, bromonaftalen

# Chyby měření

## Náhodné chyby:

- Špatně usazená kapka
- Špatný fit profilu kapky
- Nehomogenita vzorku

## Systematické chyby:

- Sejmutí profilu před dosažením termodynamické rovnováhy
- Špatně volená velikost kapky
- Nehomogenity v materiálu
- Kontaminace měřících kapalin
- Reakce kapalin se substrátem
- Drsnost povrchu

# Drsnost vzorku

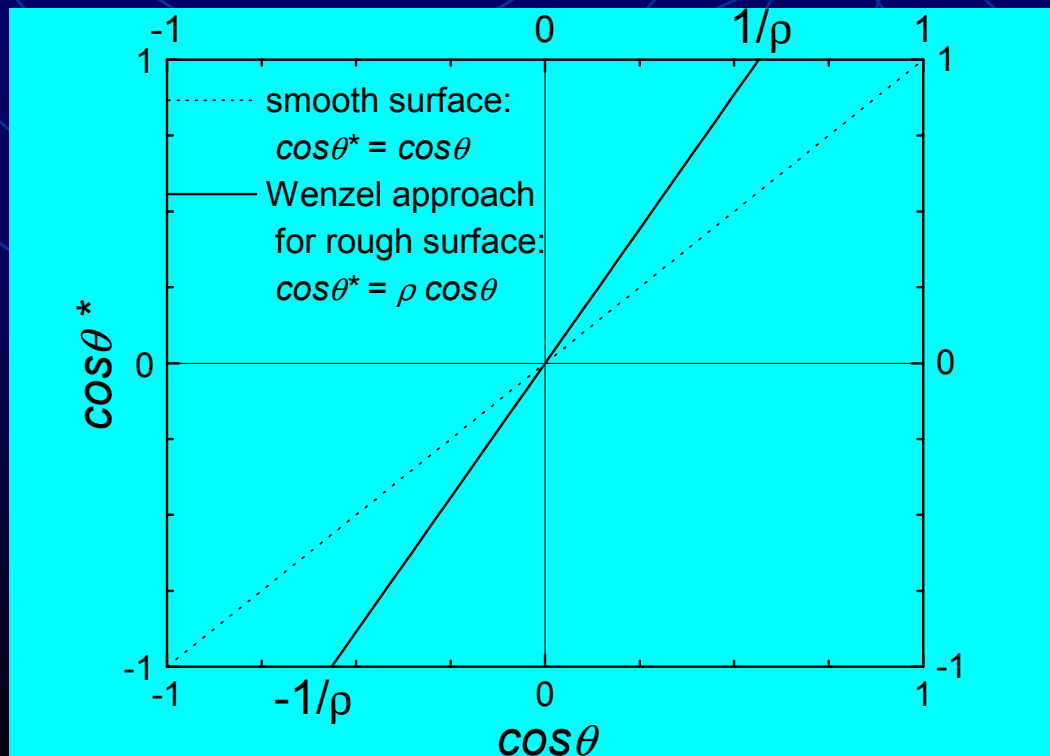
Wenzel:

$$\cos \theta^* = \rho \cos \theta$$

$$\rho = \left( \frac{L}{l} \right)^{D-2}$$

$$\theta^* < \theta \quad \Rightarrow \quad \theta < \pi/2$$

$$\theta^* > \theta \quad \Rightarrow \quad \theta > \pi/2$$



$\rho$ -parametr drsnosti

D-fraktální  
parametr mezi  
horním -L a 1-  
dolním limitem

# Použití metody

- Charakterizace povrchů
  - před lepením nebo potiskem PL
  - po plazmové úpravě
  - pájení (kontaktní úhly pájky a pájené součásti)
  - apod.



The background is a dark blue gradient. Overlaid on this are three sets of concentric circles in a lighter blue color. Each set consists of four circles of increasing radii, centered around a common point. The circles are arranged in a triangular pattern: one set in the top-left, one in the top-right, and one in the bottom-center. The text 'Děkuji za pozornost' is centered horizontally and vertically between the top two sets of circles.

Děkuji za pozornost