

**Studij:**  
**Kemija i inženjerstvo materijala**

Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala

prof. dr. sc. Mirela Leskovic  
izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

# Karakterizacija materijala

**KARAKTERIZACIJA POVRŠINE**

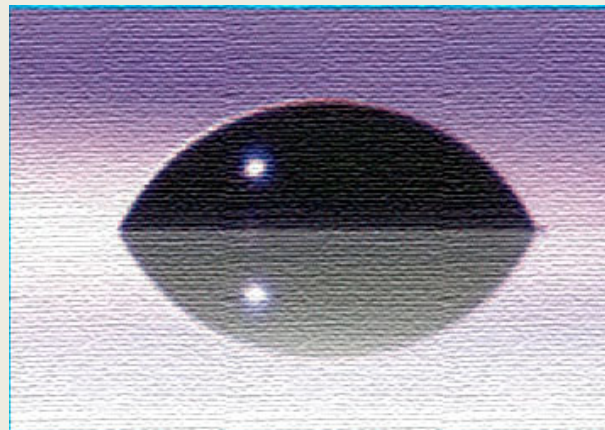
**MEHANIČKA SVOJSTVA**

**MIKROSKOPIJA**

# KARAKTERIZACIJA POVRŠINE

# ODREĐIVANJE SLOBODNE POVRŠINSKE ENERGIJE KRUTINA

## KONTAKTNI KUT



# Važnost fenomena vlaženja u primjeni

- **Adhezivi - fenomeni adhezije**

- vlaženje, razlijevanje, predtretman površine

- **Biomedicina**

- utvrđivanje površinskog tretmana katetera, implantata, kontaktnih leća i drugih biomaterijala

- istraživanja biokompatibilnosti

- **Kemijske formulacije**

- napetost površine i svojstva vlaženja detergenata, površinski aktivnih tvari, prevlaka, premaza, adheziva itd.

- **Određivanje čistoće površina**

- kvalifikacija metoda čišćenja i kontrola procesa čišćenja

- **Prevlake**

- proučavanje kvalitete adhezije, vlaženja i razlijevanja i razvoj procesa proizvodnje prevlaka

- **Kontrola korozije**

- proučavanja inhibicije korozije

- **Polimeri**

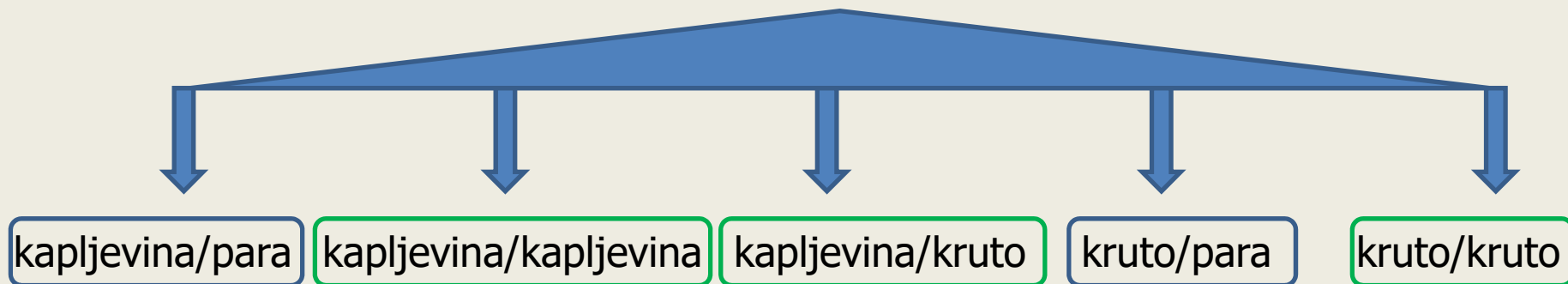
- proučavanja modifikacije površina, razvoj i kontrola kvalitete

- **Bojadisanje i oblaganje, Kozmetika, Maziva, Poluvodiči i dr.**

# POVRŠINE I MEĐUPOVRŠINE

**Kemija međupovršina** razmatra **fenomene i procese heterogenih sustava**, u kojima ključnu ulogu imaju fenomeni površina odnosno **pojave na granici faza**

“Područje u kojem sustav podliježe prijelazu iz jedne faze u drugu”

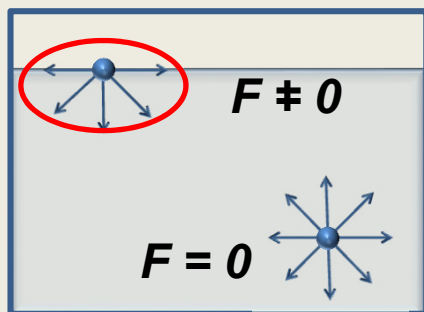


**Površina:** područje između **kondenzirane faze** (S ili L) i **plinovite faze**

**Međupovršina:** područje između **dviju kondenziranih faza**

# NAPETOST POVRŠINE

Napetost površine predstavlja direktnu mjeru međumolekulnih sila

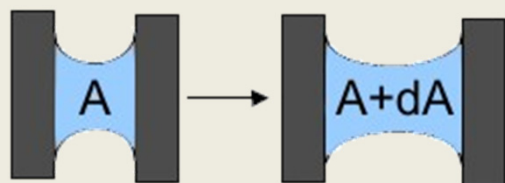


*molekula u unutrašnjosti kapljevine*

- okružena je istovrsnim molekulama, privlačne sile su u svim smjerovima jednakog iznosa i međusobno se poništavaju
- molekula je u ravnotežnom stanju, potencijalna energija je minimalna

*molekula na površini kapljevine*

- sile usmjerene prema unutrašnjosti kapljevine, jače privlačne sile između molekula na površini
- molekula nije u ravnotežnom stanju, potencijalna energija je veća nego molekule unutar kapljevine
- površina kapljevine opire se povećanju
- da bi se površina kapljevine povećala, potrebno je izvršiti rad, jer kapljevina teži minimalnoj površini (sferna kapljica)
- ravnoteža sila

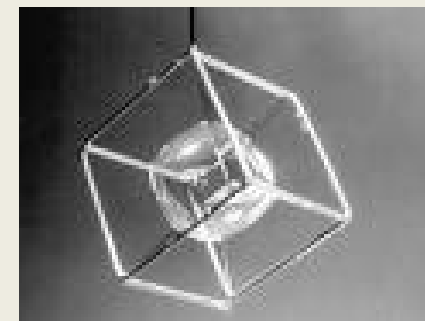
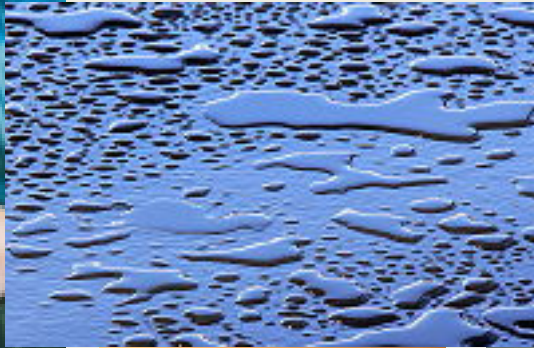


$$dW = \gamma \cdot dA$$

**Napetost površine  $\gamma$**  jednaka je radu **W** potrebnom za jedinično povećanje površine **dA**

SI jedinice za napetost površine  $\gamma$  J m<sup>-2</sup> ili Nm<sup>-1</sup>

- kapljevine - napetost površine
- krutina - slobodna površinska energija



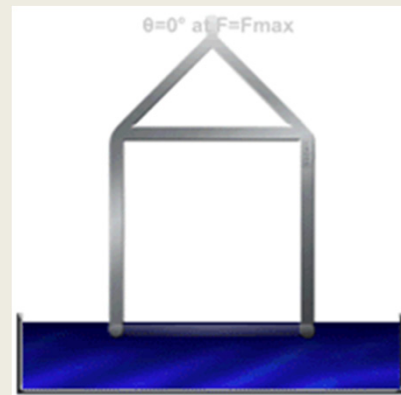
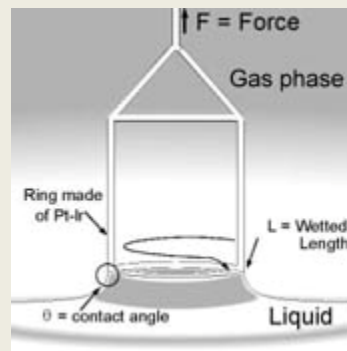
# Eksperimentalne tehnike mjerenja

## Napetost površine kapljevina

**Napetost površine kapljevina** – može se direktno mjeriti

**Slobodna površinska energija krutina** – određuje se indirektno – mjerenjem kontaktnog kuta s kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije (napetosti površine)

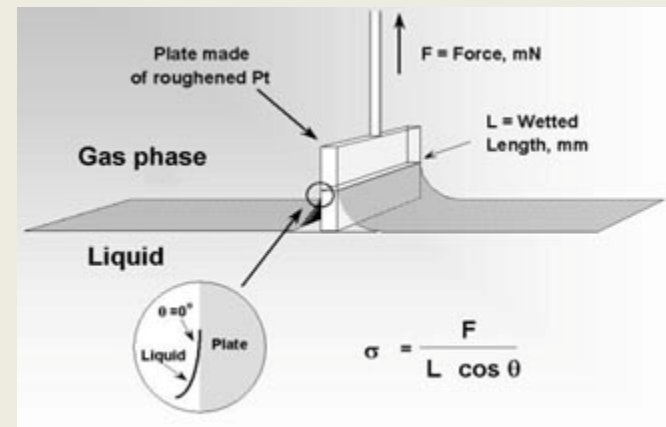
### Vaga s prstenom (Du Nouyev prsten)



- platinski prsten – mjeri maksimalnu silu potrebnu da se prsten otkine s površine kapljevine

$$\gamma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta}$$

### Wilhelmy pločica



- predstavlja sličnu metodu koja mjeri silu prolaska platinske pločice poznate geometrije kroz površinu kapljevine

# MEĐUPOVRŠINA

**Međupovršina** predstavlja **granicu dviju faza** koje su međusobno u kontaktu

## Vrste međupovršina

<i>Faze u kontaktu</i>	<i>Primjer uobičajene primjene</i>	<i>Praktična primjena</i>
<i>para-para</i>	nema mogućih međupovršina	-
<i>para-kapljevina</i>	čaša sa sokom	pjene, aerosoli
<i>para-kruto</i>	površina stola	tablete, kapsule
<i>kapljevina-kapljevina</i>	dresing za salatu - ulje ocat	miješanje kapljevina – emulzije, kreme
<i>kapljevina-kruto</i>	voda prolivena po podu	adhezija – adheziv-supstrat suspenzije – krute čestice u kapljevini
<i>kruto-kruto</i>	šalica na stolu	adhezija - kompoziti polimer-polimer polimer-punilo

**Napetost površine** može se definirati za međupovršinu kapljevina-zrak ali ne i za međupovršinu kapljevina-kapljevina

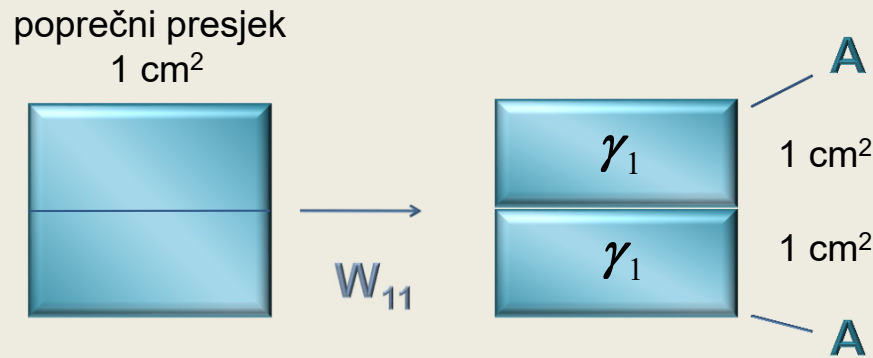
**Međupovršinska napetost** (slobodna međupovršinska energija) može se definirati u svim slučajevima

Razumijevanje molekulne aktivnosti na međupovršini pomaže nam da razumijemo ponašanje različitih heterogenih sustava

# KOHEZIJA

**Kohezija** – sile koje djeluju između molekula kondenziranog materijala (kapljevine, krutine) držeći ih na okupu

**Rad kohezije  $W_{11}$** : promjena slobodne energije, ili reverzibilni rad potreban za kidanje materijala



$$W_{11} = 2A \cdot \gamma$$

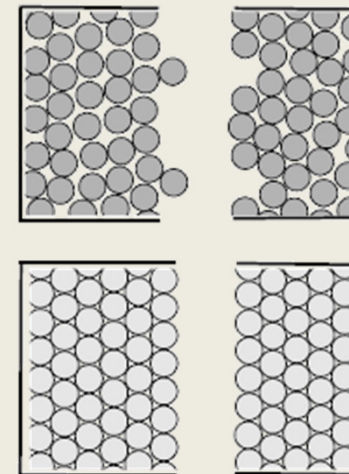
↑ nove površine
↓ slobodna površinska energija

$$W_C = 2 \cdot \gamma$$

**slobodna energija kohezije**

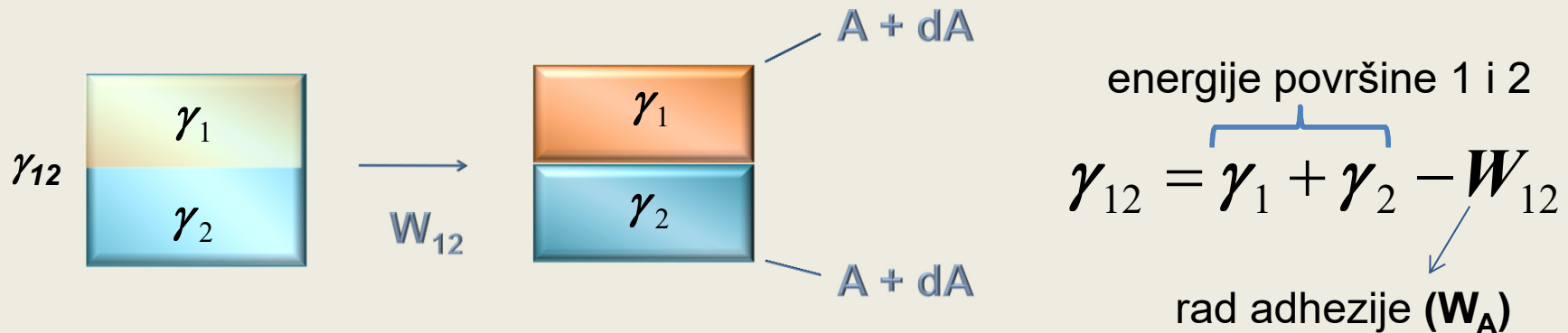
$$\Delta G_C = -2\gamma_i = -W_C$$

- kohezija amorfnih krutina i kapljevine je izotropna  
→ stastistička ravnina kidanja (npr. staklo)
- kohezija kristalnih krutina je anizotropna  
→ kidanje uzduž ravnine kristala (npr. Si kristal)



# ADHEZIJA

Sile **adhezije** (privlačenja) djeluju između dvije površine dvaju različitih tijela u kontaktu



**Dupréova jednadžba:** veza  $W_A$  s energijom površine  $\gamma$

- ukupna promjena slobodne energije odgovara međupovršinskoj energiji  $\gamma_{12}$
- $W_A$  - termodinamičko predviđanje jakosti interakcija na međupovršini dviju faza u kontaktu

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

**slobodna energija adhezije**

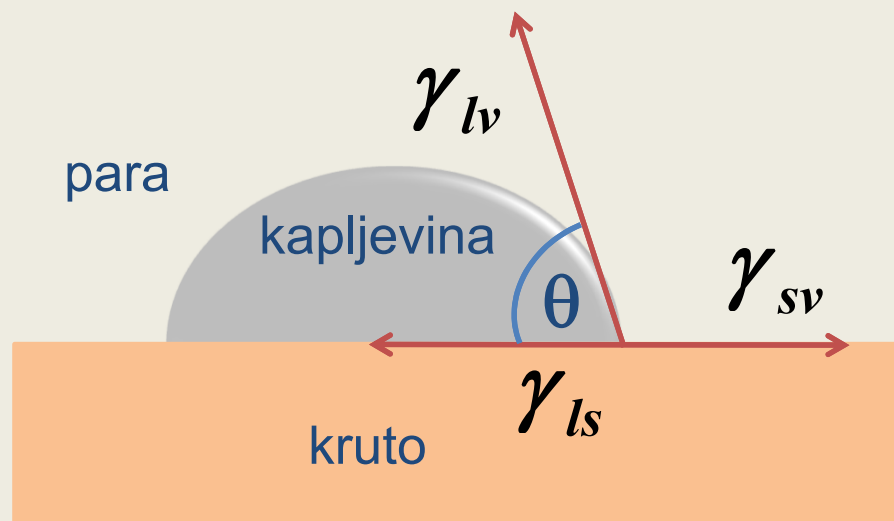
$$\Delta G_A = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j = -W_{A_{ij}}$$

# Kontaktni kut

**Idealne površine** – kruta, glatka i kemijski homogena površina

**Kontaktni kut** - kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevnom

- teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije (sekundarne veze)



$\theta$  - kontakti kut

$\gamma_{sl}$  - slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina

$\gamma_{sv}$  - slobodna energija međupovršine kruto/para

$\gamma_{lv}$  - slobodna energija međupovršine kapljevina/para

**Termodinamičko vlaženje:**

**Youngova jednadžba**

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

**Young – Dupréova jednadžba**

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta)$$

# Kontaktни kut

**Realna površina** – neravna, nehomogena površina

Korekcija Youngove jednađbe

## Wenzel



$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_Y$$

**Pretpostavka:**

da kapljevina ispunjava žljebove neravne površine

Wenzel uvodi “**faktor hrapavosti**”  $r$

$r$  – omjer ukupne i geometrijske površine

$r > 1$ , Wenzelov kut je  $180^\circ$  kada je  $\theta_Y < -1/r$

U skladu s Wenzelom prividni kut je  $180^\circ$  za sve slučajeve u kojima je  $\theta_Y > \cos^{-1}(-1/r)$

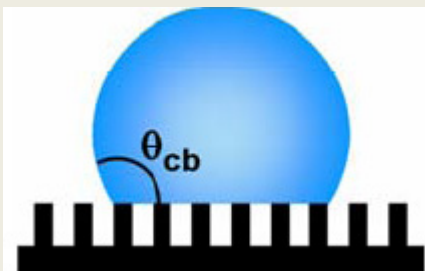
$\Rightarrow$  za  $\theta < 90^\circ$  zbog nepravilnosti površine sniziti će se vrijednost kontaktnog kuta

# Kontaktni kut

**Realna površina** – neravna, nehomogena površina

Korekcija Youngove jednadžbe

## Cassie - Baxter



$$\cos \theta_C = \varphi_1 \cos \theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos \theta_{Y,2}$$

Prividni kut se naglo mijenja kod  
 $\theta_Y = 90^\circ$  ( $\cos \theta_Y = 0^\circ$ )

### Pretpostavka:

da kapljevina tvori kompozitnu površinu na neravnom supstratu tj da ne ispunjava žljebove neravne površine

$\varphi_1$  – udio površine 1

$\varphi_2$  – udio površine 2

$\cos \theta_{Y,1}$  – kontaktni kut površine 1

$\cos \theta_{Y,2}$  – kontaktni kut površine 2

# Histereza kontaktnog kuta

Histereza kontaktnog kuta – znači da istovremeno mogu postojati različiti kontaktni kutovi uzduž linije kontakta

Young prepostavlja jednu vrijednost intrinzičkog kontaktnog kuta

Područje stabilnih prividnih kontaktnih kutova može se mjeriti eksperimentalno

⇒ histereza  $H = \theta_a - \theta_r$

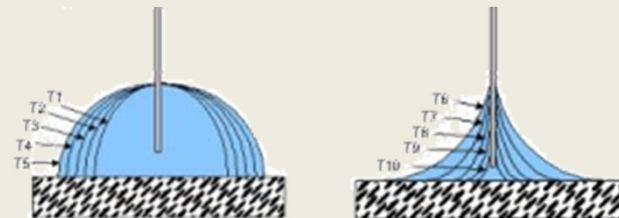
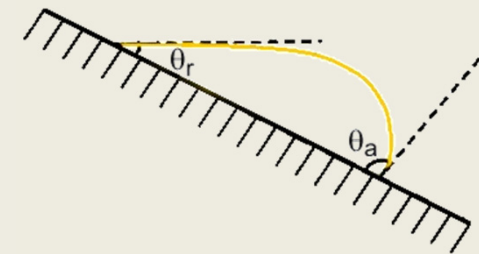
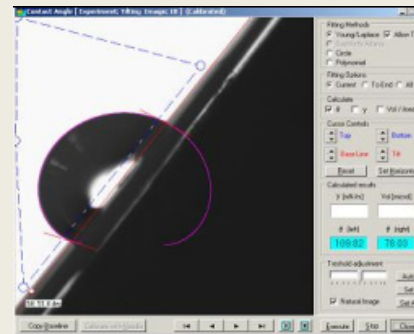
napredujući – maksimalan  $\theta_a$

povratni – minimalan  $\theta_r$

označava se kao  $\Delta\theta$

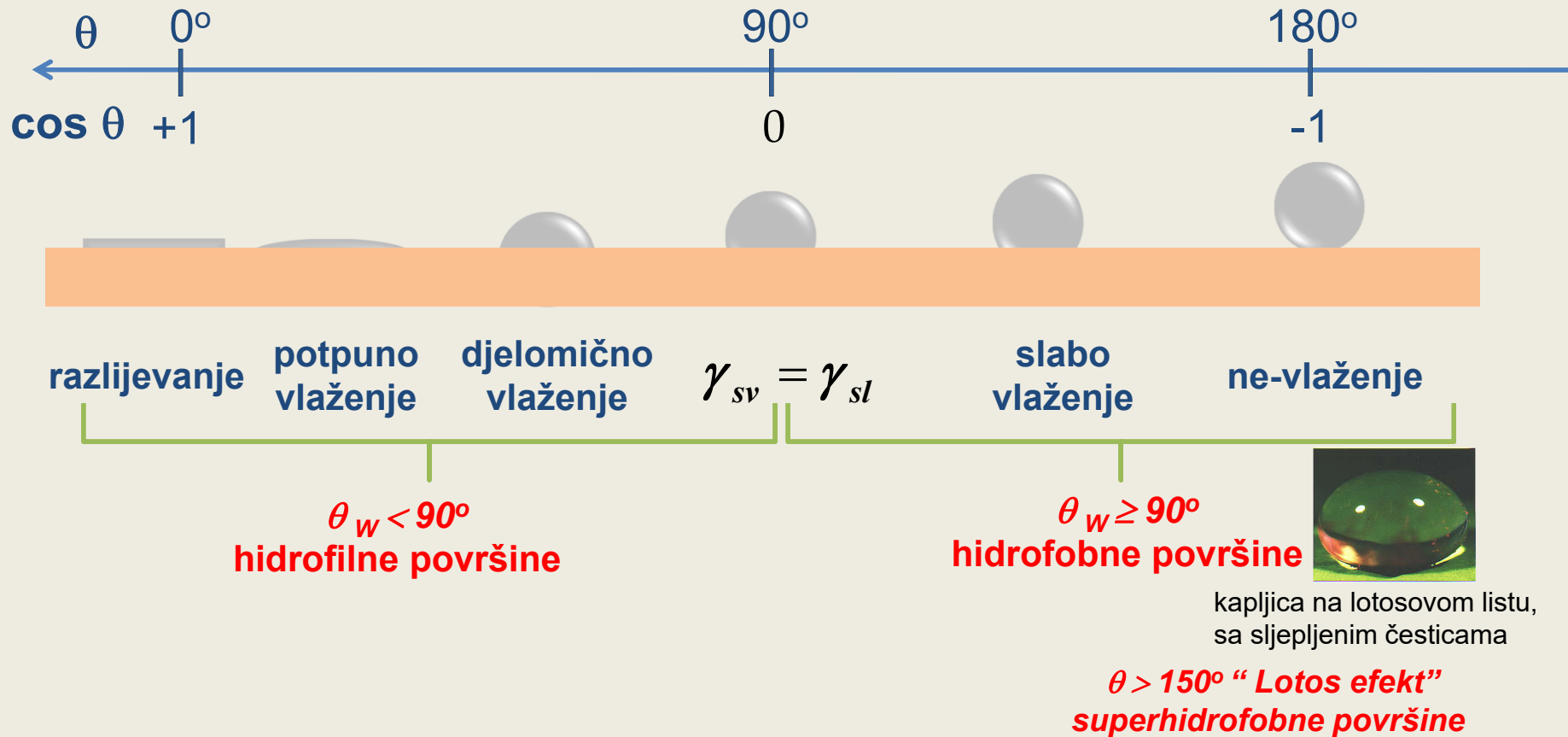
## Histereza

- hrapavost
- kemijsko onečišćenje ili heterogenost površine
- otopljene tvari u kapljevini (površinske aktivne tvari, polimeri) mogu stvoriti film na krutoj površini



# vlaženje (wetting)

**vlaženje** - kontakt između kapljevine i krutine, posljedica djelovanja intermolekulnih sila (sila međudjelovanja)  
- određuje afinitet između dviju faza u kontaktu



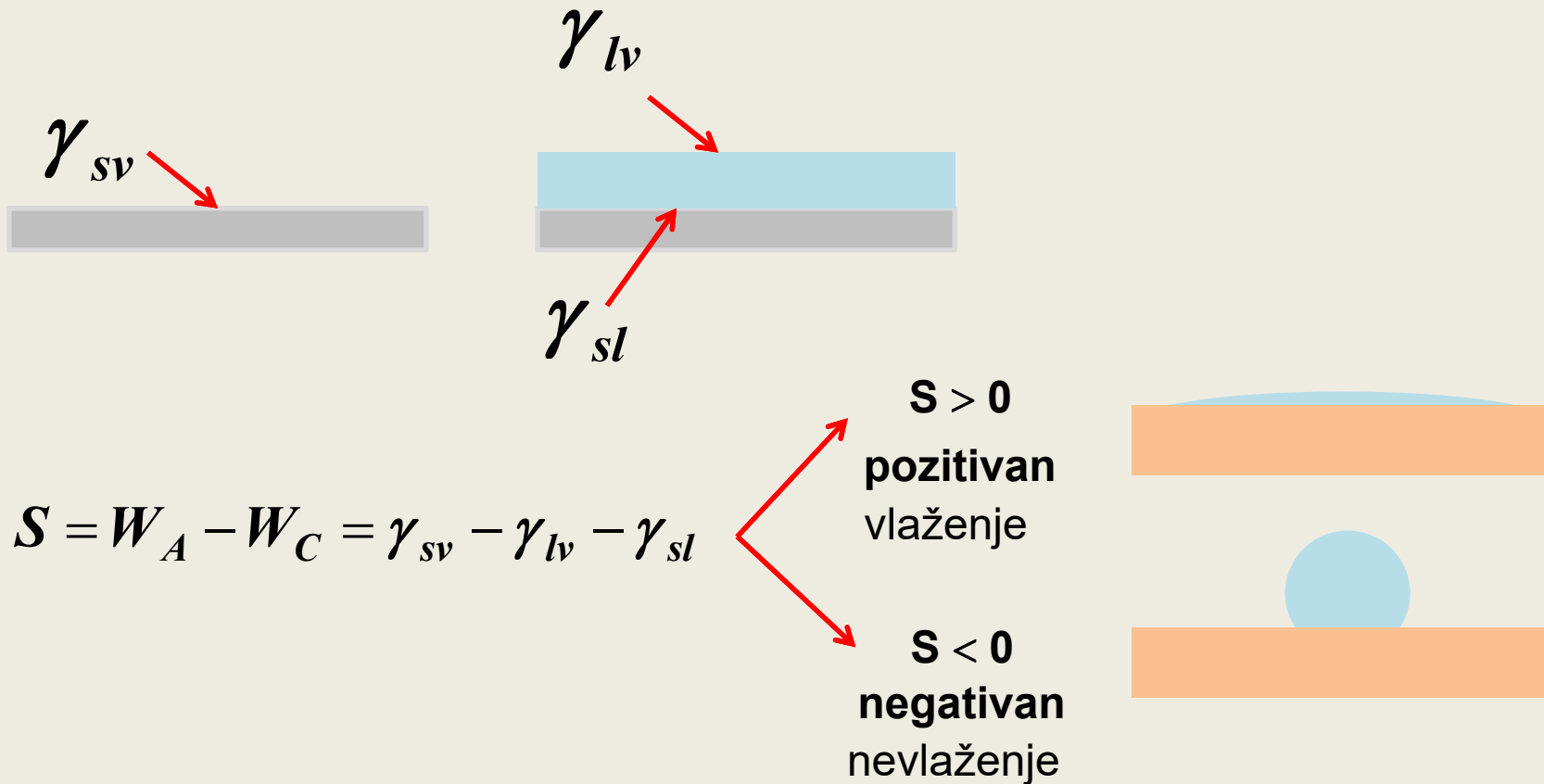
**Sustavi visoke energije površine** – živa, staklo, metalni oksidi, grafit, metali, keramika, ...

**Sustavi niske energije površine** – organske kapljevine, voda, polimeri, organski pigmenti, ...

# Koeficijent razlijevanja (spreading)

**S** – parametar koji predstavlja mjeru vlaženja

**S** = razlika slobodne energije između prazne krutine, direktno u kontaktu s parama i krutine prekrivene ravnim, tankim slojem kapljevine



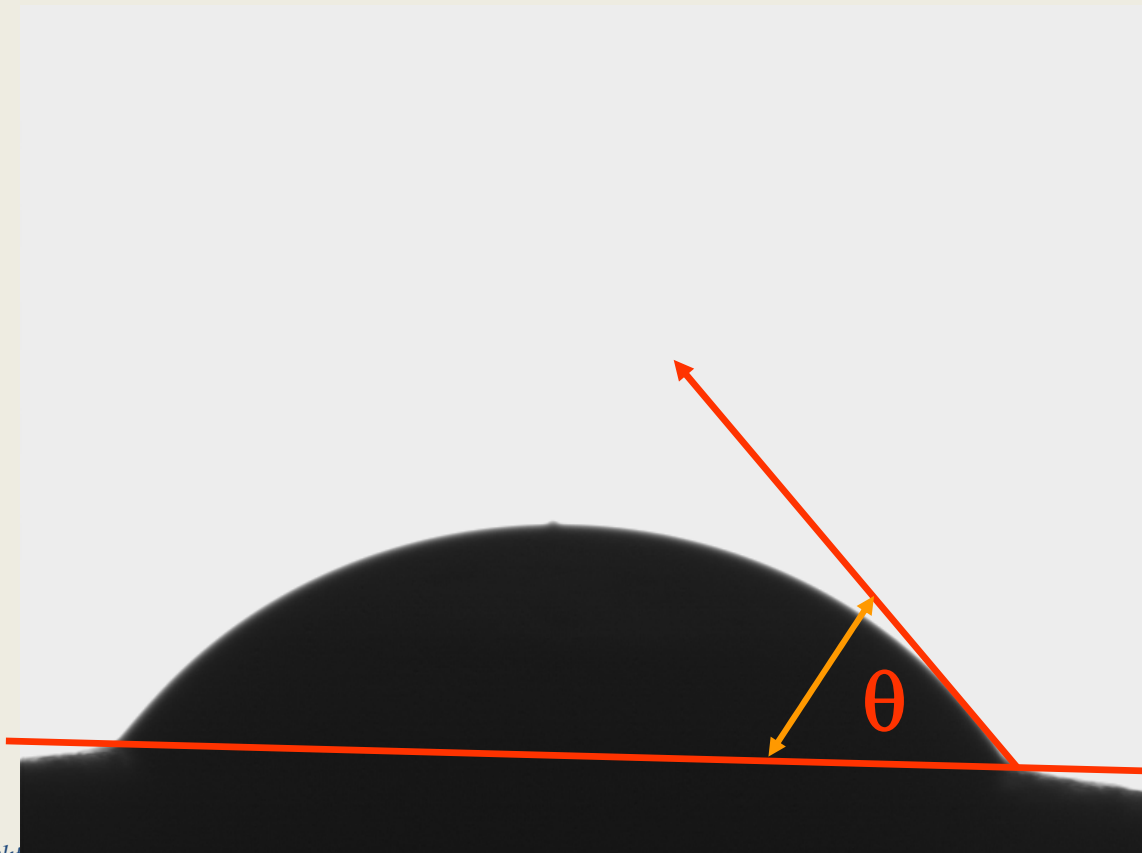
# Instrument za mjerenje kontaktnog kuta Goniometar



# SLOBODNA ENERGIJA POVRŠINE

## Eksperiment

testne kapljevine  
poznatih vrijednosti  $\gamma^d, \gamma^p, \gamma$   
voda (polarna),  
diiodometan (nepolarna);  $T = \text{konst.}$



$\cos \theta$   
+  
modeli za određivanje  $\gamma_{ij}$

Youngova jednačba

$$\gamma_s^d \text{ i } \gamma_s^p$$
$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

# MATEMATIČKI MODELI PRORAČUNAVANJA SLOBODNE ENERGIJE POVRŠINE

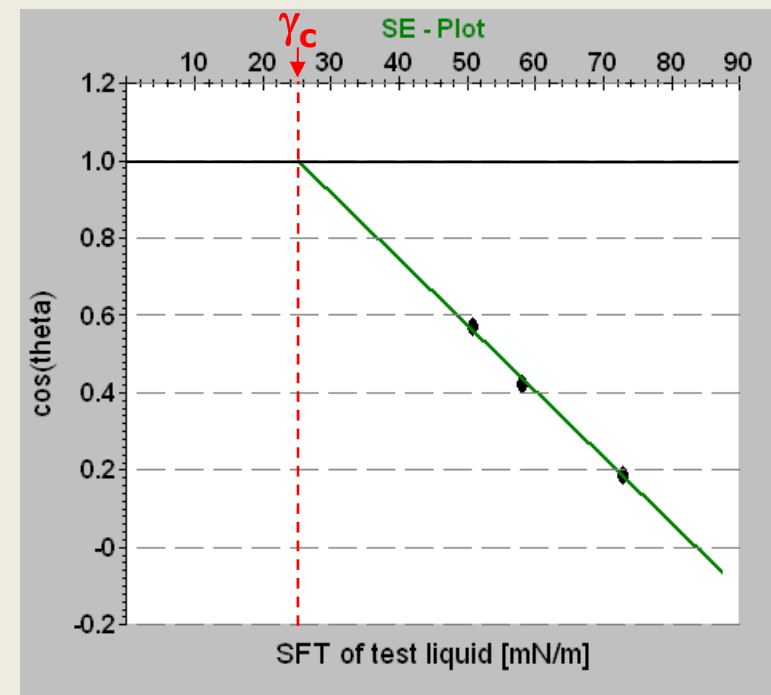
## Zismanov model

- jednostavna metoda proračunavanja “kritične napetosti površine”
- mjerenja kontaktnog kuta serije kapljevina poznate  $\gamma_{lv}$
- ovisnost  $\cos\theta$  o  $\gamma_{lv}$  testnih kapljevina  $\Rightarrow$  grafički prikaz  
 $\Rightarrow$  presjecište  $\cos\theta=1 \Rightarrow \gamma_c$  (kritična napetost površine)

Empirijska linerana ovisnost između  $\cos\theta$  i napetosti površine kapljevina. Ekstrapolacijom pravca  $\cos = 1$  daje “kritičnu napetost površine” krutina.

Termin kritičan koristi se jer svaka kapljevina na Zisman grafu koja ima veću napetost površine od “kritične napetosti površine” čini određeni kontaktni kut s krutinom. Kritična vrijednost napetosti površine je korisna empirijska vrijednost koja karakterizira relativni stupanj energije površine polimernih krutina.

Zismanovo empirijsko predviđanje ima nedostataka za kapljevine koje tvore vodikove veze i kiselo-bazne interakcije sa krutinom. Te kapljevine će se spontano razlijevati po površini krutine.



## Owens-Wendtov model

model geometrijske sredine

### Pretpostavka:

- aditivnost komponentata slobodne energije površine

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

- slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{sl}$ , jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ :



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

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}$$

**disperzijske sile uključuju djelovanje VdW Londonovih sila (disperzijskih)**

**polarne sile uključuju djelovanje Keesom i Debay sila**

**Model se primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava visokih energija**

## Wu-ov model

model harmonijske sredine

### Pretpostavka:

- aditivnost komponentata slobodne energije površine

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

- slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{sl}$ , jednaka je harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ :



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

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}$$

**Model se primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava niskih energija**

## Kiselo-bazni model

### Pretpostavka

- da je ukupna energija međupovršine jednaka sumi LW - Lifshitz-van der Waals-ovih sila (uključuju Keesom i Debay sile) i doprinosu kiselo/baznih sila AB (kratkog djelovanja, posljedica su kiselo-baznih interakcija (H veza je vrsta kiselo-baznih interakcija)

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

- doprinos kiselo-baznih interakcija (AB) može se prikazati kao produkt elektron akceptorske ( $\gamma^+$ ) elektron donorske ( $\gamma^-$ ) komponente

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} \quad \gamma_{sl}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-}) + 2(\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$



$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

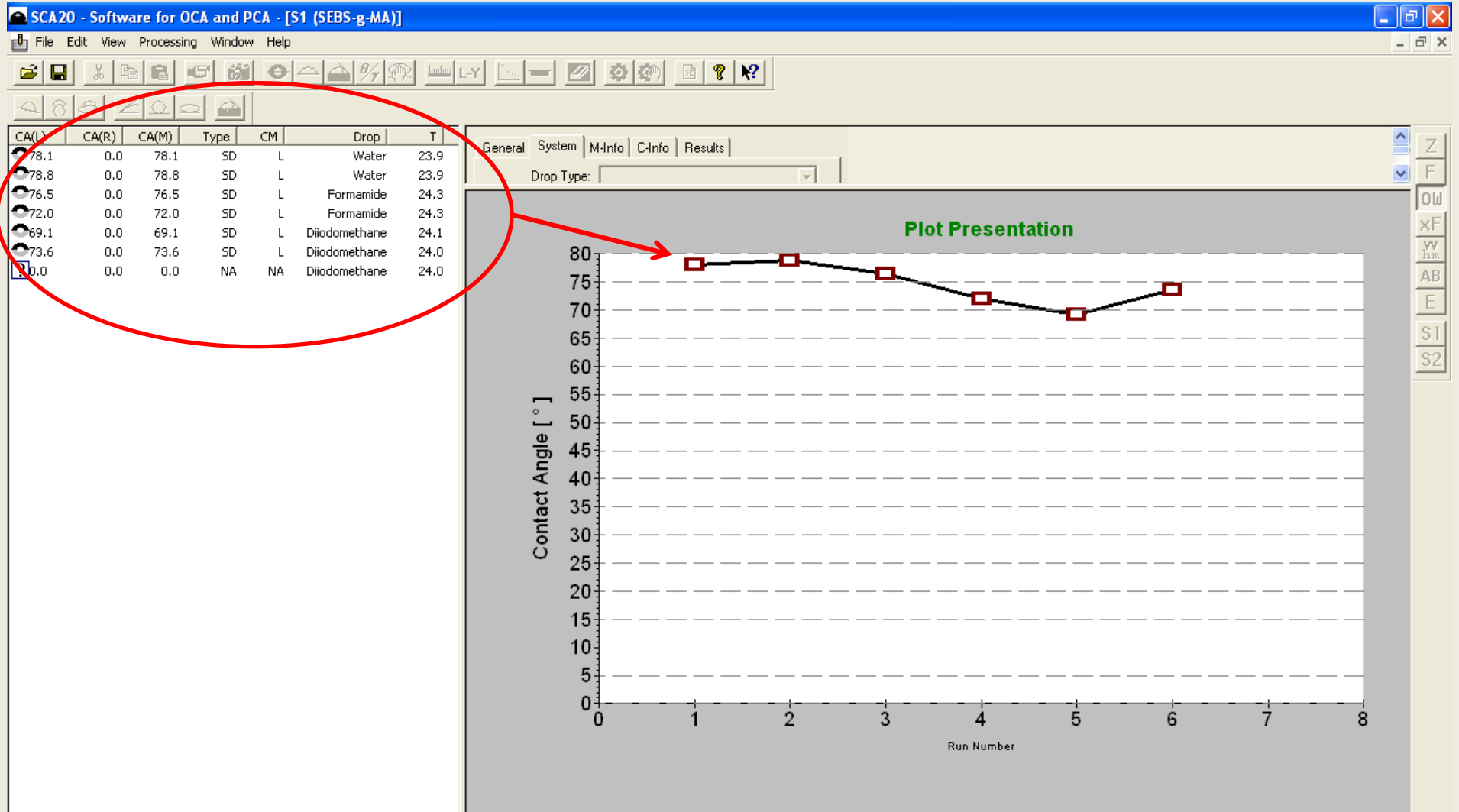
Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_l (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

C.J. van Oss, R.J. Good and M.K. Chaudhury; Adv. Colloid Interface Sci. 28, 35 (1987).  
C.J. van Oss, R.J. Good and M.K. Chaudhury, J.; Chromatography 191, 53 (1987).  
C.J. van Oss, R.J. Good and M.K. Chaudhury, J.; Langmuir 4, 884 (1988).

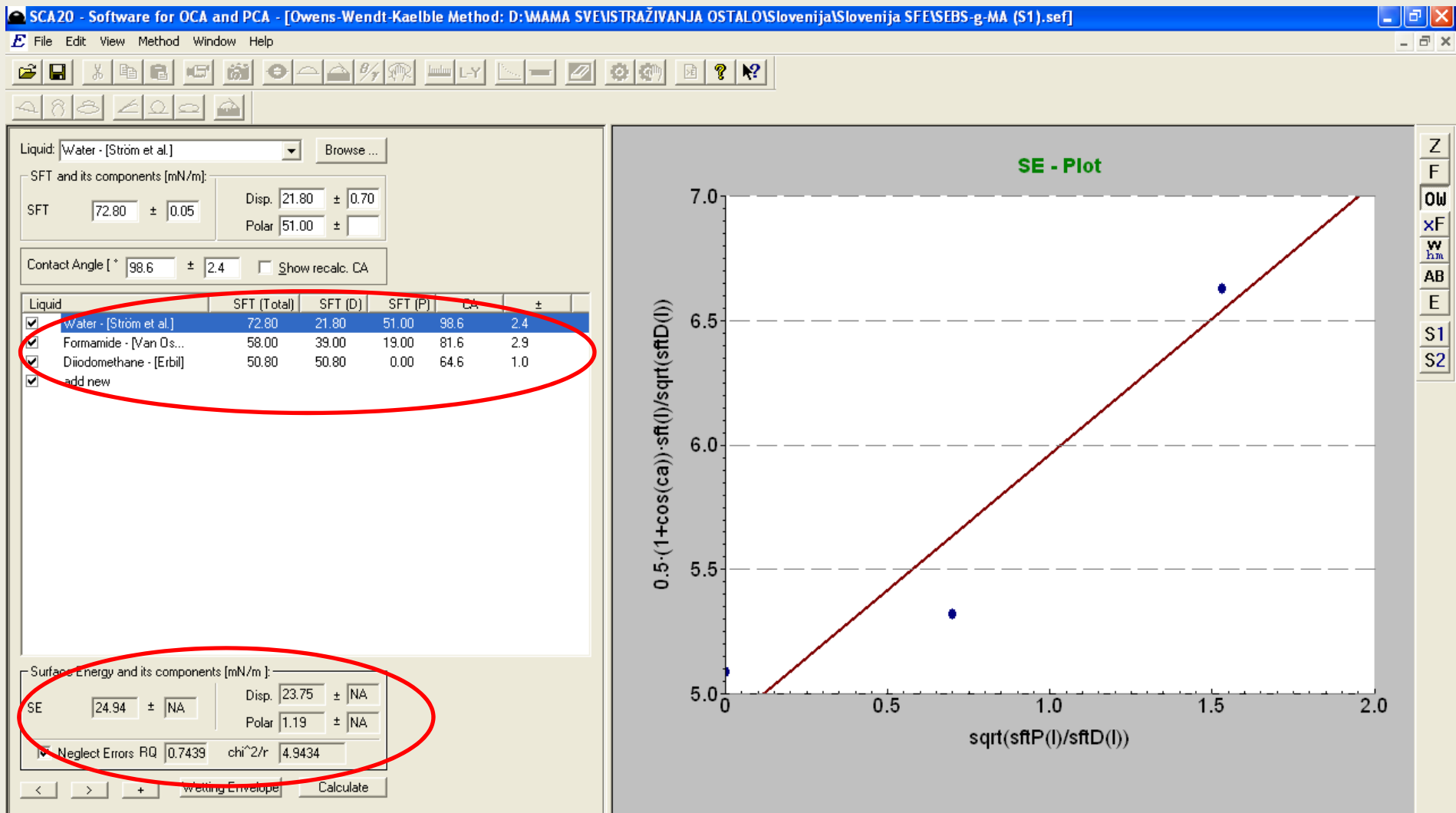
# SLOBODNA ENERGIJA POVRŠINE

## Eksperimentalno određivanje energije površine mjerenjem kontaktnog kuta



# SLOBODNA ENERGIJA POVRŠINE

## Eksperimentalno određivanje energije površine mjerenjem kontaktnog kuta



# Dodatak

## Sile međudjelovanja - veze

Kohezijske i adhezijske sile posljedica su djelovanja sila između atoma ili molekula. Te sile su rezultat različitog naboja privlačenja između molekula. Pozitivni dio jedne molekule privlačiti će negativni dio susjedne molekule. Što su veće razlike između pozitivnog i negativnog naboja, i što su molekule bliže, jače će biti sile privlačenja. Adhezijske ili kohezijske sile mogu se pripisati molekulnim interakcijama kratkog i dugog djelovanja, odnosno djelovanju primarnih i sekundarnih sila. U tablici 1. prikazane su energije pojedinih vrsta sila

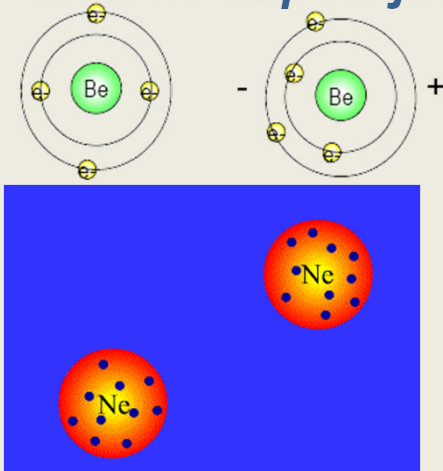
**Tablica 1.** Energije pojedinih vrsta veza (sila)

Vrsta veze	Energija veze (kJmol <sup>-1</sup> )
<b>Primarne veze</b>	
Ionske	600-1100
Kovalentne	60-700
Metalne	110-350
<b>Donor-akceptor veze</b>	
Brönsted kiselo-bazne interakcije	do 1000
Lewis kiselo-bazne interakcije	do 80
<b>Sekundarne veze</b>	
<b>Vodikove veze</b>	
Vodikove veze koje uključuju fluor	do 40
Vodikove veze bez fluora	10-25
<b>van der Waalsove veze</b>	
Permanentne dipol-dipol interakcije (Keesom)	4-20
Interakcije dipol-inducirani dipol (Debye)	manje od 2
Disperzijske (Londonove) sile	0,08-40

# Van der Waalove (VdW) veze

su elektrostatske prirode i ostvaruju se međudjelovanjima dipol-ion, dipol-dipol i inducirani dipol-ion.

## Londonove disperzijske sile: **inducirani dipol – inducirani dipol**



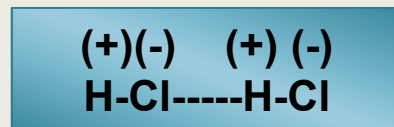
- potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i neovisne su o dipolnom momentu
- VdW sile koje djeluju među česticama koje nemaju stalan dipol, a posljedica su trenutačnih i induciranih dipola prisutnih u svakom sustavu
- privlačne sile koje postoje između svih vrsta atoma i molekula
- univerzalne su i prisutne su u svim materijalima i tvarima

## Debye indukcijske: **dipol – inducirani dipol**



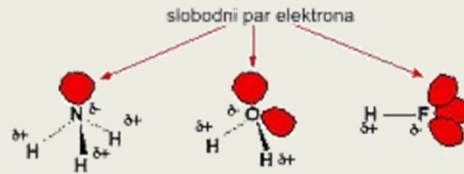
- nastaje kada se elektronski oblak atoma ili molekule deformira djelovanjem susjednog dipola ili iona

## Keesomove: **dipol - dipol**



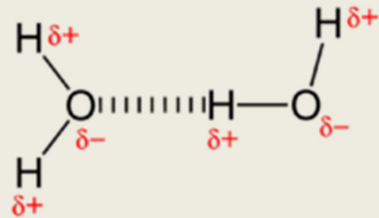
- VdW privlačne sile elektrostatske prirode koje djeluju između suprotno nabijenih krajeva dipolnih molekula
- međusobno privlačenje dipolnih molekula
- takvi spojevi su teže taljivi i topljivi
- zbog dipolnog momenta takve molekule privlače i druge dipolne molekule
- najvažnija dipolna molekula – molekula vode, dipolni moment 1,84 D

# Vodikova veza:



Specijalna vrsta dipol-dipol interakcija u kojem je vodikov atom vezan za atom velike elektronegativnosti

- slobodni elektronski par stupa u interakcije sa slobodnim elektronskim parom drugog elektronegativnog atoma (F, O, N)



- po jakosti su između kovalentnih veza i VdW sila

- vodikovu vezu se može promatrati i kao oblik jakog dipol-dipol međudjelovanja molekula

