

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii



Rozprawa doktorska

Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu
w procesie otrzymywania materiałów o określonych
właściwościach powierzchniowych

The use of organofunctional silicon compounds in the process of
obtaining materials with specific surface properties

mgr inż. Marta Maria Kaczmarek

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego

w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu
Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań 2024



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów:

- Pochodne krzemoorganiczne, zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów, OPUS 19, UMO-2020/37/B/ST5/03266
- Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych, OPUS 15, UMO-2018/29/B/ST8/00913

Pragnę złożyć podziękowania Promotorowi,
Panu prof. dr. hab. inż. Hieronimowi Maciejewskiemu,
za cierpliwość, cenne rady merytoryczne
i możliwość realizowania ciekawej tematyki badawczej

Wszystkim **Pracownikom i Pracownikom**
Inkubatora Technologii Chemicznych
Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego,
serdecznie dziękuję za życzliwość i wszelką pomoc
otrzymaną w trakcie realizacji niniejszej pracy

Moim **Kochanym Rodzicom**
za bezgraniczne wsparcie
i nieustanną wiarę we mnie
z całego serca dziękuję

Spis treści

Streszczenie.....	8
Summary.....	11
Wprowadzenie	13
1. Część literaturowa.....	14
1.1. Zwilżalność powierzchni	14
1.1.1. Pojęcie zwilżalności	14
1.1.2. Zwilżalność w naturze	15
1.1.3. Teoretyczne modele zwilżania	16
1.1.4. Metody wytwarzania powierzchni chropowatych	20
1.2. Powierzchnie o różnej zwilżalności	24
1.2.1. Powierzchnie hydrofilowe i superhydrofilowe	24
1.2.2. Powierzchnie hydrofobowe i superhydrofobowe	28
1.2.3. Powierzchnie oleofobowe i superoleofobowe	31
1.2.4. Powierzchnie superomnifobowe.....	33
1.3. Proces zol-żel	34
1.3.1. Początki procesu zol-żel.....	34
1.3.2. Etapy procesu zol-żel	34
1.3.3. Proces zol-żel w warunkach bezwodnych	39
1.3.4. Proces zol-żel do otrzymywania hybrydowych materiałów organiczno- nieorganicznych.....	41
2. Cel pracy.....	48
3. Część doświadczalna	49
3.1. Spis stosowanych odczynników	49
3.1.1. Związki krzemooorganiczne.....	49
3.1.2. Pozostałe odczynniki	52
3.2. Techniki analityczne stosowane podczas badań.....	53
3.2.1. Spektroskopia FT-IR.....	53
3.2.2. Spektroskopia UV-VIS.....	53
3.2.3. Pomiar kątów zwilżania.....	53
3.2.4. Pomiar wielkości cząstek	54
3.2.5. Pomiar powierzchni właściwej, rozkładu i objętości porów.....	54
3.2.6. Badanie chropowatości powierzchni.....	54

3.3. Metodyka prowadzenia prac badawczych.....	55
3.3.1. Powłoki o właściwościach hydrofilowych.....	55
3.3.2. Modyfikowane krzemionki.....	57
4. Wyniki badań i ich omówienie	59
4.1. Badania optymalizacyjne sposobów nakładania powłok.....	59
4.1.1. Sposoby mycia powierzchni szkła	59
4.1.2. Wpływ sposobu oczyszczania szkła na właściwości nakładanej powłoki	60
4.1.3. Badanie wpływu warunków powlekania zanurzeniowego na właściwości powłoki	64
4.1.4. Wybór metody nanoszenia hydrofilowych powłok na szkło	65
4.2. Wytwarzanie powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych	68
4.2.1. Badanie wpływu struktury związku krzemoorganicznego na właściwości powłoki.....	68
4.2.2. Przygotowanie powłok.....	70
4.2.3. Analiza spektroskopowa powłok.....	71
4.2.4. Badanie właściwości hydrofilowych.....	73
4.2.5. Badanie właściwości przeciwmgielnych.....	78
4.2.6. Badanie wpływu gwałtownych zmian temperatury.....	88
4.3. Otrzymywanie modyfikowanych krzemionek.....	90
4.3.1. Krzemionki modyfikowane silanami o długich łańcuchach alkilowych .	90
4.3.2. Krzemionki modyfikowane silanami zawierającymi fluor.....	100
4.3.3. Krzemionki modyfikowane silanami o właściwościach hydrofilowych	102
4.3.4. Dwuetapowa modyfikacja powłok z krzemionkami.....	104
4.3.5. Modyfikacja krzemionek dostępnych handlowo.....	108
Podsumowanie i wnioski	115
Wykaz stosowanych skrótów i akronimów	119
Spis tabel.....	120
Spis rysunków	122
Wykaz cytowanej literatury.....	124
Dorobek naukowy autora	132

Streszczenie

Materiały o określonych właściwościach powierzchniowych budzą zainteresowanie naukowców pracujących w różnych dziedzinach. Jedną z takich właściwości jest zwilżalność, opisująca sposób oddziaływania cieczy z powierzchnią ciała stałego. Zarówno duże powinowactwo wody do powierzchni nazywane hydrofilowością, jak i odpychanie jej od materiału znane jako hydrofobowość, znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i życia codziennego.

Do modyfikacji powierzchni materiałów wykorzystuje się między innymi związki krzemooorganiczne, które znane są z wielu zalet, do których można zaliczyć niską toksyczność, wysoką stabilność termiczną czy możliwość nanoszenia na podłoże różnymi technikami. Związki krzemu można modyfikować różnorodnymi grupami funkcyjnymi, które z jednej strony będą miały za zadanie łączyć się z powierzchnią materiału, a z drugiej nadać jej konkretnych właściwości.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu do opracowania metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych. W badaniach skupiono się na modyfikacji zwilżalności powierzchni, dążąc do wytworzenia powłok o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych. Aby to osiągnąć, powierzchnię szkła funkcjonalizowano otrzymanymi w procesie zol-żel roztworami związków krzemooorganicznych lub modyfikowaną krzemionką. Właściwości zwilżające wszystkich otrzymanych powłok zostały scharakteryzowane poprzez pomiar wartości kątów zwilżania wodą.

Do przygotowania powłok na szklanych płytkach mikroskopowych wykorzystano roztwory organofunkcyjnych silanów. Użyte związki różniły się między sobą długością łańcucha polieterowego, jego zakończeniem, a także obecnością grupy estrowej. Otrzymane powłoki charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami zwilżającymi, w wielu przypadkach osiągając kąt zwilżania poniżej 10° , co oznaczało posiadanie przez nie właściwości superhydrofilowych. Z kolei przeprowadzone testy przeciwmgielne, polegające na poddaniu powierzchni działaniu pary wodnej wykazały, że powłoki odznaczają się także bardzo dobrymi właściwościami przeciwmgielnymi, a ich doskonałą przejrzystością optyczną

potwierdziła analiza spektroskopowa UV-VIS. Co więcej, zarówno wytworzone powłoki na szkłe, jak i użyte do ich przygotowania roztwory modyfikujące, przechowywane w warunkach laboratoryjnych z powodzeniem zachowywały swoje bardzo dobre właściwości zwilżające i przeciwmgielne.

Wykorzystując proces zol-żel otrzymano również krzemionkę, do modyfikacji której użyto związków krzemu funkcjonalizowanych długimi łańcuchami alkilowymi, grupami fluorowanymi, a także ugrupowaniami polieterowymi. Zsyntetyzowanych krzemionek użyto do przygotowania powłok na szkłe, które w zależności od charakteru użytego związku, wykazywały silne właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe. Badania mikroskopowe pozwoliły określić wpływ chropowatości powierzchni na jej właściwości zwilżające. Uzyskane krzemionki zostały poddane analizie wielkości cząstek, ich powierzchni właściwej, a także badaniu rozkładu i objętości porów.

Funkcjonalizacji poddano również dostępne handlowo krzemionki AEROSIL 130 V i AEROSIL 300, które zmodyfikowano silanami o długich łańcuchach alkilowych. Użycie krzemionek o różnej wielkości cząstek pozwoliło na zbadanie wpływu tego parametru na właściwości zwilżające powłok.

Modyfikowane krzemionki, zarówno te zsyntetyzowane, jak i dostępne handlowo, posłużyły do zbadania wpływu morfologii powierzchni na jej właściwości zwilżające. Dodatkowo przygotowano również powłoki metodą dwuetapową – najpierw pokrywając powierzchnię szkła krzemionką niemodyfikowaną, a następnie funkcjonalizując ją odpowiednimi roztworami silanów. Porównano wyniki kątów zwilżania uzyskanych na powłokach zawierających krzemionki, z wartościami tego parametru otrzymanymi na powierzchni szkła bez ich udziału. Stwierdzono, że wytworzenie powierzchni chropowatej za pomocą krzemionek istotnie wpłynęło na właściwości zwilżające powierzchni. Obserwacje te potwierdzono wykonując badania powierzchni mikroskopem konfokalnym, który pozwolił na uzyskanie obrazów 3D oraz na wyznaczenie parametrów chropowatości otrzymanych powierzchni.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej z powodzeniem opracowano prostą metodę otrzymywania powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych na

szkle, które charakteryzowały się doskonałą transparentnością oraz stabilnością. Możliwość przechowywania preparatów nawet przez osiem miesięcy w warunkach laboratoryjnych bez uszczerbku na ich właściwościach, w połączeniu z nieskomplikowaną metodą ich otrzymywania oraz nanoszenia na powierzchnie, może stanowić o możliwości zastosowania tego typu powłok w praktyce.

Z kolei otrzymanie krzemionek modyfikowanych długimi łańcuchami alkilowymi, których zastosowanie w przygotowywaniu powłok na szkle pozwala uzyskiwać kąty zwilżania ponad 146° oznacza, że do wytwarzania powłok o wysoce hydrofobowych właściwościach nie jest konieczne zastosowanie związków zawierających fluor. Badania morfologii powierzchni modyfikowanych krzemionkami umożliwiły określenie wpływu chropowatości powierzchni na jej właściwości zwilżające.

Summary

Materials with specific surface properties interest scientists working in various fields. One such property is wettability, which describes how a liquid interacts with a solid surface. Both the high affinity of water for a surface, called hydrophilicity, and its repulsion from a material, known as hydrophobicity, are widely used in many branches of industry and everyday life.

Organosilicon compounds can be used to modify the surface of materials. They are known for their many advantages, including low toxicity, high thermal stability, and the ability to be applied to the substrate by various techniques. Silicon compounds can be modified with different functional groups, which, on the one hand, will be designed to bond to the surface of the material, and on the other hand, give the surface specific properties.

The aim of this dissertation was to use organofunctional silicon compounds to develop a method for obtaining materials with specific surface properties. The research focused on modifying the surface's wettability, aiming to obtain coatings with hydrophilic or hydrophobic properties. To achieve this, the glass surface was functionalized with organosilicon compounds solutions or modified silica, obtained by the sol-gel process. The wetting properties of all received coatings were characterized by measuring the values of water contact angles.

Solutions of organofunctional silanes were used to prepare coatings on glass microscope plates. The compounds used differed in the length of the polyether chain, its termination, and the presence of the ester group. The obtained coatings were characterized by excellent wetting properties, in many cases reaching a water contact angle below 10° , which meant that they had superhydrophilic properties. On the other hand, anti-fog tests carried out by exposing the surface to steam showed, that the coatings also exhibited very good anti-fogging properties. Their great optical clarity was confirmed by UV-VIS spectroscopic analysis. Moreover, both the coatings produced on glass and the modifying solutions used for their preparation, stored under laboratory conditions, successfully maintained their very good wetting and anti-fogging properties.

Silicon compounds functionalized with long alkyl chains, fluorinated groups, and polyether groups were applied to modify silica obtained in the sol-gel process. Subsequently, the synthesized silicas were used to prepare glass coatings, which showed strong hydrophobic or hydrophilic properties depending on the nature of the compound used. The obtained silicas were also analyzed for particle size and specific surface area, as well as for pore distribution and volume.

Commercially available silicas AEROSIL 130 V and AEROSIL 300 were also functionalized with long-chain alkyl silanes. The use of silicas with different particle sizes made it possible to study the effect of this parameter on the wetting properties of the coatings.

Synthesized and commercially available modified silicas, were used to investigate the effect of surface morphology on its wetting properties. Additionally, coatings were also prepared using a two-step method – first covering the glass surface with unmodified silica and then functionalizing it with appropriate silane solutions. The results of water contact angles obtained on coatings with silicas were compared with the values of this parameter obtained on the glass surface without them. It was found that the formation of a rough surface with silicas significantly affected the wetting properties of the surface. These observations were confirmed by performing surface studies with a confocal microscope, which allowed for obtaining 3D images and determining the roughness parameters of the received surfaces.

In this thesis, a simple method for obtaining coatings with hydrophilic and anti-fogging properties on glass, which were characterized by excellent transparency and stability, was successfully developed. The possibility of storing the formulations for up to eight months under laboratory conditions without affecting their properties, combined with the simple method of preparing and applying them to surfaces, may constitute the possibility of using this type of coatings in practice.

In turn, obtaining silicas modified with long alkyl chains, the use of which in the preparation of coatings on glass allows obtaining contact angles of over 146° means, that the application of compounds containing fluorine is not necessary for the production of coatings with highly hydrophobic properties. Studies of the morphology of surfaces modified with silicas made it possible to determine the effect of surface roughness on its wetting properties.

Wprowadzenie

Większość interesujących zjawisk w świecie materiałów zachodzi na powierzchniach. Z tego powodu, ich modyfikacja poprzez nadanie im nowych funkcji, cech czy właściwości, wzbudza zainteresowanie naukowców pracujących w różnych dyscyplinach [1]. Jednym z możliwych sposobów na nadanie powierzchni określonych właściwości jest naniesienie na nią powłoki. Powłoki są stosowane od wieków w wielu dziedzinach życia, a zakres ich stosowania rozszerzał się wraz ze wzrostem rozwoju społecznego i przemysłowego. Obecnie istnieje wiele technologii nakładania powłok, od prostych metod jedno- lub dwuetapowych, po złożone rozwiązania oparte na nanoszeniu wielu warstw i wykorzystujące skomplikowane urządzenia. Jednakże spora część z nich ma niekorzystny wpływ na środowisko i często nie odpowiada całkowicie wymaganiom stawianym przez przemysł czy społeczeństwo [2].

Do grona najważniejszych właściwości powierzchni należy zwilżalność, która opisuje oddziaływanie między cieczą a powierzchnią ciała stałego [3]. Ciecz może na powierzchni zachowywać się dwojako. Z jednej strony potrafi wykazywać do niej silne powinowactwo, z drugiej – powierzchnia może wręcz odpychać ją od siebie. Gdy badaną cieczą jest woda, ten pierwszy przypadek nazywamy hydrofilowością, ten drugi – hydrofobowością [4].

Zjawisko zwilżalności cieszy się sporym zainteresowaniem naukowców. Według danych z bazy Scopus (z dnia 24 września 2024 r.), liczba dokumentów, które w słowach kluczowych zawierały słowo hydrofobowość wynosiła 196532, a hasło hydrofilowość zawierały 89734 pozycje. Warto zwrócić uwagę na to, że liczba dokumentów na temat hydrofilowości jest dwukrotnie mniejsza niż tych dotyczących hydrofobowości. Pomimo tego, zarówno powierzchnie dobrze zwilżane przez wodę, jak i te ją odpychające, mogą znajdować szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz życia codziennego [4][5]. Przed badaczami stoi jednak szereg wyzwań, do których niewątpliwie należy zwiększenie trwałości modyfikowanych powierzchni, wykorzystanie substancji przyjaznych dla środowiska czy opracowanie prostych i tanich metod modyfikacji materiałów, pozwalających na przeniesienie nauki z laboratorium na skalę przemysłową [6].

1. Część literaturowa

1.1. Zwilżalność powierzchni

1.1.1. Pojęcie zwilżalności

Pojęcie zwilżalności odnosi się do zdolności cieczy do utrzymywania kontaktu z ciałem stałym, wynikającej z interakcji ciało stałe-ciecz-powietrze. Do oceny zwilżalności wykorzystuje się różne parametry, takie jak kąt zwilżania, kąt poślizgu czy histereza kąta zwilżania, przy czym ten pierwszy z nich jest najbardziej decydującym czynnikiem [7]. Jeżeli powierzchnia jest dobrze zwilżana przez ciecz, a wartość kąta zwilżania mieści się w przedziale $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$, to taką powierzchnię nazywa się hydrofilową w przypadku wody, oleofilową, jeżeli jest to olej, amfilową, jeżeli jest zwilżana zarówno przez wodę, jak i przez olej lub omnifilową, jeżeli wszystkie ciecze zwilżają powierzchnię. Z drugiej strony, jeżeli ciecz nie zwilża powierzchni, a wartość kąta zwilżania wynosi $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, to powierzchnia jest hydrofobowa w przypadku wody, oleofobowa w kontakcie z olejem, amfifobowa, gdy odpycha zarówno wodę, jak i olej czy omnifobowa odpychając wszystkie ciecze. Gdy zmierzony na powierzchni kąt zwilżania jest mniejszy niż 10° , powierzchnia jest nazywana superhydrofilową, natomiast powierzchnie o kącie zwilżania w przedziale 150° - 180° są superhydrofobowe [8]. Podsumowanie terminologii związanej ze zwilżalnością powierzchni przedstawia tabela 1.

Tabela 1 Terminologia dotycząca odporności powierzchni na ciecze [8] [9]

Kąt zwilżania (CA)	Badana ciecz			
	Woda	Olej	Woda i olej	Wszystkie ciecze
0°	Całkowite zwilżanie			
$CA < 90^\circ$	Hydrofilowe	Oleofilowe	Amfilowe	Omnifilowe
$90^\circ \leq CA \leq 150^\circ$	Hydrofobowe	Oleofobowe	Amfifobowe	Omnifobowe
$CA > 150^\circ$	Superhydrofobowe	Superoleofobowe	Superamfifobowe	Superomnifobowe
180°	Całkowity brak zwilżania (całkowicie niezwilżalne)			

Do czynników wpływających na zwilżalność należy chropowatość powierzchni, swobodna energia powierzchniowa oraz jednorodność, przy czym ważniejszy jest wpływ tych dwóch pierwszych czynników [10]. Do związków o niskiej energii powierzchniowej, a więc takich, które stosuje się w celu uzyskania powierzchni superhydrofobowych zalicza się m.in. alkilo- i fluorosilany, tiole, azydki czy długołańcuchowe kwasy tłuszczowe [5]. Polisiloksany, fluorowęglowodory, związki niepolarne, swoją wewnętrzną niską energię powierzchniową zawdzięczają ścisłemu upakowaniu i stabilnym strukturalnym atomowym [11]. Stosując tylko materiały o niskiej energii powierzchniowej, najwyższy możliwy do uzyskania wynik kąta zwilżania to 120° [8]. Do osiągnięcia zarówno superhydrofilowości, jak i superhydrofobowości, niezbędne jest nadanie powierzchni chropowatości [4].

1.1.2. Zwilżalność w naturze

Natura niejednokrotnie stanowi inspirację dla naukowców. Nie inaczej było także w przypadku materiałów o określonej zwilżalności powierzchni. Jednym z najczęściej opisywanych przykładów jest lotos – roślina w religiach azjatyckich uważana za symbol czystości, a zawdzięcza to swojej zdolności do samooczyszczania. Zjawisko to w 1997 roku dwóch badaczy – Wilhelm Barthlott i Christoph Neinhuis – opisali i nazwali „efektem lotosu”. Posiadanie samooczyszczających właściwości przypisali hydrofobowości wosku naskórkowego w połączeniu z chropowatością powierzchni wywołaną obecnością mikrostruktur [12]. To oczywiście niejedyny przykład efektu samooczyszczania w świecie roślin. Superhydrofobowe właściwości wykazują także liście taro [12], konopi indyjskiej, ryżu (niezależnie od rodzaju) [13] czy wilczomleczka białounerwionego (rys. 1) [14]. Również w świecie zwierząt zaobserwowano, że hierarchiczna struktura naturalnych powierzchni może powodować superhydrofobowość. Przykładem może być nartnik, którego hierarchiczna mikro- i nanostruktura na powierzchni nóg wraz z wydzielanym hydrofobowym woskiem odpowiada za ich wodoodporność i możliwość poruszania się po tafli wody [15]. Jednakże superhydrofobowość nie jest jedyną właściwością spotykaną w naturze. Mech torfowiec posiada gąbczastą strukturę powierzchni, zbudowaną z porów mogących wchłonąć do 20 razy więcej wody niż ich sucha masa. Puste komórki, szorstka struktura i hydrofilowy materiał

celulozowy są głównym powodem superhydrofilowości mchu [16]. Rybie łuski składają się z fosforanu wapnia, białka oraz cienkiej warstwy śluzu, co nadaje im hydrofilowego charakteru. W powietrzu posiadają one właściwości oleofilowe, jednak gdy zbadano zwilżalność olejem rybich łusek w wodzie, wykazały one właściwości superoleofobowe [17].



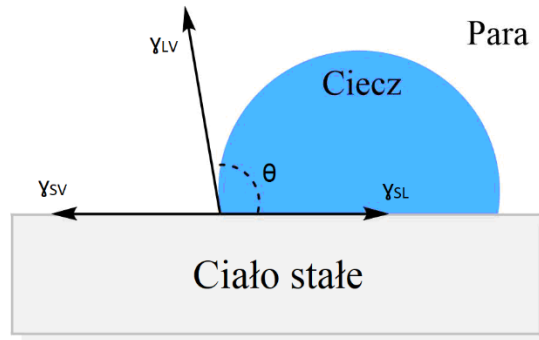
Rys. 1 Kropla wody na liściu wilczomlecza białounerwionego (zdjęcie własne)

1.1.3. Teoretyczne modele zwilżania

Zrozumienie właściwości zwilżających powierzchni ciała stałego umożliwia trzy modele teoretyczne zaproponowane przez Younga, Wenzela oraz Cassie i Baxtera.

1) model zwilżania Younga

W 1805 roku Thomas Young [18] zaproponował teoretyczny model zwilżania, mający na celu wyjaśnienie zwilżalności powierzchni, bazujący na koncepcji kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego [19]. Model ten opiera się na założeniu, że kropla cieczy jest stałą, doskonale niesprężystą, gładką, jednolitą i pasywną powierzchnią [20]. Jak pokazano na rys. 2, pomiędzy kroplą cieczy a stałym podłożem tworzy się linia styku, a energia właściwa występująca pomiędzy dwoma dowolnymi granicami faz: ciało stałe-ciecz, ciecz-para oraz ciało stałe-para jest znana jako energia międzyfazowa [19].



Rys. 2 Przedstawienie kąta zwilżania i energii międzyfazowej [19]

Kropla styka się ze sztywnym podłożem pod kątem θ [20]. Na płaskiej i idealnie gładkiej powierzchni równanie Younga jest następujące:

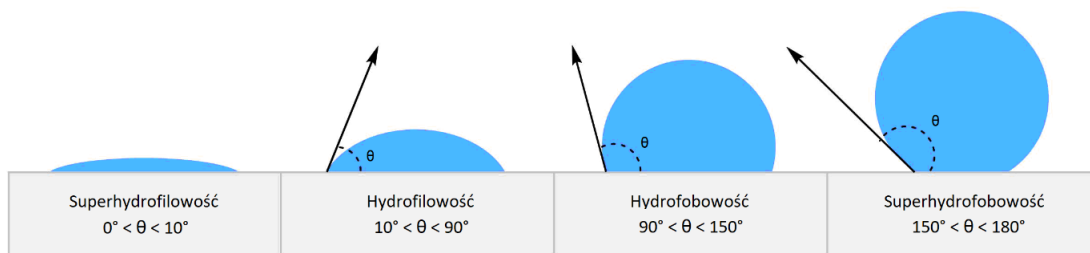
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

gdzie γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV} reprezentują energię międzyfazową odpowiednio ciało stałe-ciecz, ciało stałe-para i ciecz-para [19].

W oparciu o kąt zwilżania wodą, właściwości zwilżające powierzchni można podzielić na cztery typy (rys. 3):

- 1) jeżeli kąt zwilżania jest mniejszy od 10° , taka powierzchnia jest nazywana superhydrofilową ($0^\circ < \theta < 10^\circ$),
- 2) dla γ_{SV} mniejszej niż γ_{SL} : jeżeli kąt zwilżania jest mniejszy niż 90° , powierzchnia jest hydrofilowa ($10^\circ < \theta < 90^\circ$),
- 3) dla γ_{SV} większej niż γ_{SL} : w przypadku gdy kąt zwilżania jest większy niż 90° , ale mniejszy niż 150° , to mamy do czynienia z powierzchnią hydrofobową ($90^\circ < \theta < 150^\circ$),
- 4) jeśli kąt zwilżania wynosi więcej niż 150° , kropelki wody są odpychane od powierzchni i jest ona nazywana powierzchnią superhydrofobową ($150^\circ < \theta < 180^\circ$).

Kiedy γ_{SV} jest równa γ_{SL} , wtedy kąt zwilżania wodą wynosi 90° , co stanowi granicę między powierzchnią hydrofobową a hydrofilową [19].



Rys. 3 Różne stany zwilżania powierzchni kroplą wody [19]

Model Younga ustala zależność pomiędzy kątem zwilżania, a energiami międzyfazowymi. Ze względu na to, że w rzeczywistości powierzchnie nie są jednolite, a model Younga opiera się na powierzchniach idealnych, nie jest on wystarczająco dokładny, aby opisywać właściwości zwilżające powierzchni w praktyce [20].

2) model zwilżania Wenzela

Model zwilżania Wenzela [21] ustala zależność pomiędzy kątem zwilżania, energiami powierzchniowymi i chropowatością. Wprowadzenie parametru chropowatości powierzchni do modelu Wenzela pozwoliło na wyeliminowanie jednej z głównych wad modelu Younga, czyli założenia, że powierzchnia jest idealnie gładka i jednolita. Wenzel zaproponował model zwilżania oparty na założeniu, że równomierny system zwilżania pozwala kroplom wody na całkowity kontakt z chropowatym podłożem, bez uwięzienia w nierównościach podłoża pod cieczą pęcherzyków powietrza [19].

W przypadku powierzchni z założenia idealnie gładkich, powierzchnia rzeczywista i geometryczna są identyczne. Jednakże na powierzchni dowolnego realnego ciała stałego, powierzchnia rzeczywista będzie większa niż powierzchnia geometryczna, z powodu występowania chropowatości. Ten stosunek powierzchni określa się współczynnikiem chropowatości r [21]:

$$\text{Współczynnik chropowatości } (r) = \frac{\text{powierzchnia rzeczywista}}{\text{powierzchnia geometryczna}} \quad (2)$$

Model Wenzela stwierdza, że:

$$\cos\theta_\omega = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r\cos\theta \quad (3)$$

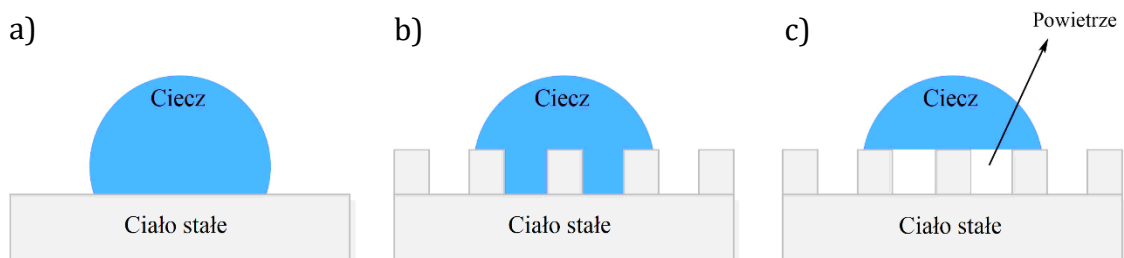
gdzie θ_ω odnosi się do kąta zwilżania kropli cieczy na chropowatej powierzchni, a θ odnosi się do kąta zwilżania na gładkiej powierzchni.

Wynika z tego, że θ_ω zależy od współczynnika chropowatości i cosinusa kąta zwilżania Younga. Gdy $\theta < 90^\circ$, wprowadzenie parametru chropowatości spowoduje zwiększenie właściwości zwilżających, z drugiej strony, jeżeli $\theta > 90^\circ$, chropowatość zwiększy tendencję cieczy do niezwilżania powierzchni. Reasumując, szorstkość sprawia, że powierzchnia hydrofilowa staje się jeszcze bardziej hydrofilowa, a powierzchnia hydrofobowa bardziej hydrofobowa [19].

Stany zwilżania można podzielić na trzy kategorie: stabilny homogeniczny stan zwilżania, stabilny heterogeniczny stan zwilżania oraz stan metastabilny (stan pomiędzy stanem jednorodnym i niejednorodnym). Stabilny, homogeniczny stan zwilżania objaśnia model Wenzela, pozostałe dwa typy stanów są wyjaśnione modelem Cassie-Baxtera [19].

3) model zwilżania Cassie-Baxtera

Model zwilżania Cassie-Baxtera [22] znajduje zastosowanie do opisu heterogenicznego stanu zwilżania. Porównanie jednorodnego i niejednorodnego stanu zwilżania przedstawiono na schematycznych diagramach chropowatych powierzchni (rys. 4).



Rys. 4 Porównanie modeli a) Younga, b) Wenzela, c) Cassie-Baxtera [16]

W przypadku jednorodnego stanu zwilżania, kropla pokrywa całą powierzchnię podłoża, łącznie z wnikaniami w rowki chropowatej powierzchni (model Wenzela). Gdy mamy do czynienia ze stanem niejednorodnym, kropla cieczy dotyka jedynie górnej części nierówności powierzchni, zatrzymując pozostałe powietrze w rowkach. Ma tutaj zastosowanie model Cassie-Baxtera [20].

Biorąc pod uwagę fakt, że kąt zwilżania między kroplą wody a powietrzem jest równy 180° , równanie Cassie-Baxtera wyraża się jako:

$$\cos\theta_{CB} = f(\cos\theta_0 + 1) - 1 \quad (4)$$

gdzie f oznacza całkowitą powierzchnię granicy faz ciało stałe-ciecz, θ_0 jest kątem zwilżania cieczy na powierzchni ciała stałego [22][23].

1.1.4. Metody wytwarzania powierzchni chropowatych

Opracowano wiele metod wytwarzania powierzchni chropowatych, które w zależności od zastosowanej procedury można podzielić na „odgórne” i „oddolne”. Podejście odgórne dotyczy wytwarzania nanostruktur o określonych kształtach i właściwościach, zaczynając od większych wymiarów i usuwając materiał do otrzymania pożądanej nanotopografii, używając do tego celu np. technik trawienia. I odwrotnie, podejścia oddolne mają charakter podejść konstrukcyjnych, w których zaprojektowana topografia powierzchni powstaje poprzez montaż nanoskalowych struktur w oparciu o złożone techniki. Do odgórnych metod wytwarzania powierzchni chropowatych należą m.in. litografia, trawienie plazmą czy szablonowanie, do metod oddolnych zaliczyć można np. proces zol-żel, metody elektrochemiczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej czy osadzanie warstwy po warstwie [24]. Techniki te pokrótce zostaną opisane poniżej.

1) chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

Procedura ta polega na wprowadzeniu do komory reakcyjnej materiałów prekursorowych w fazie gazowej, które ulegają reakcjom chemicznym z podłożem, tworząc cienkie, jednorodne powłoki o wysokiej czystości [11], [19]. Zaletą tego

procesu jest możliwość osadzania na podłożach różnych materiałów, także tych, które trudno jest nałożyć innymi technikami. Do takich należą nierozpuszczalne w powszechnie używanych rozpuszczalnikach fluorowęglowodory, które dzięki metodzie CVD można osadzić na podłożu bez użycia rozpuszczalnika [19]. Do wad tego procesu należy zaliczyć wymaganie użycia bardzo wysokiej próżni, niemałe koszty aparatury oraz czasochłonność procesu w przypadku pokrywania powłoką dużych obiektów [11], [19].

2) osadzanie warstwa po warstwie

Osadzanie warstwa po warstwie to technika, w której naprzemiennie adsorbuje się na podłożu cienką warstwę naładowanego dodatnio lub ujemnie materiału [11], [20]. W trakcie procesu osadzania można wprowadzić nanostruktury w celu zwiększenia chropowatości powłok [20]. Główną zaletą tej metody jest możliwość precyzyjnego kontrolowania grubości powstającej powłoki [11]. Do wad należy zaliczyć jej czasochłonność i możliwość zastosowania do ograniczonej liczby materiałów [20].

3) metody elektrochemiczne

Do metod elektrochemicznych można zakwalifikować osadzanie elektrochemiczne, reakcję ogniów galwanicznych, utlenianie anodowe oraz polimeryzację elektrochemiczną [25]. Proces osadzania elektrochemicznego pozwala w łatwy sposób otrzymać duże powierzchnie o różnej morfologii oraz kontrolować kinetykę wzrostu struktur powierzchniowych. Metody elektrochemiczne są szybkie, łatwe i powtarzalne [10], [20]. Niestety, są również kosztowne i ze względu na udział metali nie mogą zapewnić powłokom przezroczystości [20].

4) obróbka plazmowa

Stosując metodę obróbki plazmowej, możliwe jest nie tylko zwiększenie chropowatości powierzchni, ale również jednoczesne zmniejszenie energii powierzchniowej [10]. Stosuje się szeroką gamę gazów, takich jak tlen, argon czy tetrafluorometan. Na cechy uzyskanej powierzchni wpływ mają takie parametry procesu jak: moc plazmy i czas obróbki, ciśnienie czy rodzaj użytego gazu. Jednym

z najskuteczniejszych gazów stosowanych w technice obróbki plazmą jest tlen. Z kolei użycie tetrafluorometanu spowoduje możliwość jednoczesnego trawienia i fluorowania powierzchni. Osadzone na powierzchni grupy fluorowe mogą dodatkowo zmniejszać energię powierzchniową [26]. Wadą tej techniki jest jej wysoki koszt oraz fakt, że nie nadaje się do przygotowywania dużych powierzchni [11].

5) litografia

Technika litografii polega na przygotowaniu powierzchni poprzez skopiowanie informacji z wzorca, a następnie przeniesienie ich na powierzchnię repliki w odwrotnej formie [27]. W zależności od np. rodzaju podłoża czy źródła zasilania, litografię można podzielić na kilka podklas, do których należą m.in. fotolitografia, litografia rentgenowska, litografia miękka, litografia wiązką elektronów czy nanolitografia [20]. Te gałęzie litografii nie są sztywno i definitywnie wyodrębnione, często łączy się zalety tych różnych technik w celu uzyskania jak najlepszych właściwości powierzchni [27].

Fotolitografia polega na naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi warstwy fotoaktywnego polimeru przez maskę z wzorami, po czym usuwa się naświetlony lub nienaświetlony polimer tworząc pozytywową lub negatywową obraz maski na powierzchni [11], [28]. Na podobnej zasadzie działa litografia wiązką promieni rentgenowskich, różniąc się od fotolitografii głównie źródłem promieniowania. Brak konieczności użycia maski charakteryzuje litografię wiązką elektronów, w której do tworzenia wzorów na powierzchni, zamiast światła rozproszonego, używa się skupionej wiązki elektronów [27]. Zaletą fotolitografii jest możliwość opracowania dobrze zdefiniowanych, wzorzystych struktur na powierzchni. Do wad należy zaliczyć brak możliwości zastosowania do powierzchni zakrzywionych oraz wysokie koszty masek [11].

6) technika szablonoowania

Za pomocą metody szablonoowania można odtworzyć dwu- lub trójwymiarowy wzór lub kształt poprzez drukowanie, wytłaczanie bądź wyrastanie struktury na pustych przestrzeniach szablonu. Po usunięciu szablonu otrzymujemy odwrotność jego wzoru, którą z kolei możemy wykorzystać jako szablono do otrzymania repliki

oryginału. Metoda ta należy do szybkich, tanich i powtarzalnych oraz jest szeroko stosowaną metodą przygotowywania powierzchni polimerowych [28]. Szablonem może być właściwie dowolna powierzchnia – naturalna powierzchnia biologiczna, powierzchnie z materiałów koloidalnych, litograficznych czy tkanych [25], [28]. Wysokiej jakości szablon może być używany wielokrotnie [27]. Jednakże za pomocą metody szablonoowania może być trudno wytworzyć nieregularne wzory złożone z mikro- i nanostruktur ze względu na to, że podczas procedury odrywania może dojść do zniszczenia zarówno próbek, jak i szablonów [27], [29]. Ograniczone możliwości rozmiarów szablonów limitują wykorzystanie tej metody do zastosowań na dużą skalę [29].

7) metoda zol-żel

Metoda zol-żel jest również jedną z technik pozwalających na otrzymanie różnorodnych nanostruktur na powierzchni [20]. Proces ten jest łatwy, niedrogi, prosty do kontrolowania i przebiega w niskich temperaturach. W zależności od składu roztworu prekursora, a także warunków procesu hydrolizy i polikondensacji, powstałe powłoki będą się różnić między sobą morfologią oraz składem chemicznym powierzchni [25]. Metodą zol-żel można przygotować powłoki na różnych podłożach, np. drewnie, szkle, metalu czy ceramice [30]. Wadą tej techniki jest problem z precyzyjną kontrolą grubości powłok oraz pękaniem powstających warstw w wyniku ich obróbki cieplnej. Do nałożenia powłok przygotowanych metodą zol-żel na różnych podłożach stosuje się na ogół trzy metody: powlekanie zanurzeniowe, natryskowe i wirowe [20]. Metoda zol-żel zostanie szerzej opisana w rozdziale 1.3.

a) powlekanie zanurzeniowe

Metoda powlekania zanurzeniowego polega na zanurzeniu podłoża w roztworze i wynurzeniu go z kontrolowaną prędkością. Dzięki zjawiskom podciągania kapilarnego, oporowi lepkości i sile grawitacji, roztwór równomiernie rozprowadza się po podłożu. W tej metodzie możemy wyróżnić pięć etapów procesu powlekania: zanurzenie podłoża, rozpoczęcie wyciągania, osadzenie warstwy powłoki na materiale, odparowanie w celu zestalenia materiałów i drenaż [19].

O właściwościach otrzymanej powłoki decyduje szereg czynników, jak np. skład i stężenie roztworu, powierzchnia materiału, liczba cykli zanurzania, prędkość z jaką jest zanurzane i wyciągane podłoże czy temperatura i wilgotność otoczenia [19]. Do zalet tej metody można zaliczyć możliwość uzyskiwania jednolitych powłok oraz brak konieczności stosowania wyrafinowanej aparatury [11], [19]. Wadą jest czasochłonność tego procesu [11].

b) powlekanie wirowe

Powlekanie wirowe to jedna z najprostszych metod otrzymywania jednolitych, cienkich warstw, o grubości od mikrometrów do nanometrów, na podłożu. Na szybko obracającym się uchwycie umieszcza się podłoże, na środku którego znajduje się roztwór. Dzięki sile odśrodkowej ciecz rozprzestrzenia się na zewnątrz, pokrywając materiał powłoką [19]. Zaletą tej metody jest możliwość wytworzenia jednolitych i cienkich powłok, do wad zaliczyć trzeba fakt, że proces ten nie nadaje się do powlekania materiałów o dużych rozmiarach [11], [19].

c) powlekanie natryskowe

Powlekanie natryskowe jest szeroko wykorzystywaną techniką, ze względu na możliwość zastosowania jej do osadzania powłok na dużych powierzchniach i o różnych kształtach [19]. Za pomocą pistoletu natryskowego nanosi się dyspersję, roztwór czy emulsję bezpośrednio na podłoże [11]. Na jakość otrzymanej powłoki ma wpływ m.in. odległość dyszy natryskowej od podłoża, ciśnienie powietrza, lepkość i stężenie roztworu czy temperatura otoczenia [19]. Jest to prosta i ekonomiczna metoda, ale wrażliwa na zmienne środowiska zewnętrznego [11].

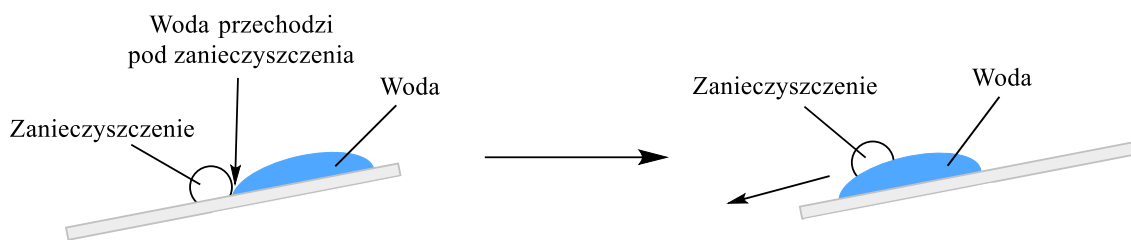
1.2. Powierzchnie o różnej zwilżalności

1.2.1. Powierzchnie hydrofilowe i superhydrofilowe

1.2.1.1. Właściwości i zastosowania

Powierzchnie superhydrofilowe wykazują właściwości samooczyszczające i antyrefleksyjne [31], przeciwmgielne [32], mrozo odporne [33], przeciwporostowe oraz odznaczające się zdolnością do separacji oleju od wody [34]. Woda, dzięki silnej

adhezji do powierzchni superhydrofilowej, będzie wykazywała tendencję do przenikania pod brud czy ciekłe zanieczyszczenia, działając niczym klin pomiędzy nimi a podłożem. Powierzchnia staje się bardziej śliska, zmniejsza się przyczepność zanieczyszczeń do podłoża umożliwiając ich usunięcie. Schematycznie zostało to przedstawione na rys. 5. Taki mechanizm usuwania zanieczyszczeń może być bardziej skuteczny do usuwania zanieczyszczeń hydrofobowych niż superhydrofobowość [35].



Rys. 5 Właściwości samooczyszczające powierzchni superhydrofilowej [36]

Ta tworząca się na powierzchniach hydrofilowych cienka warstwa wody ma wpływ na oddziaływanie powierzchni z cząsteczkami i mikroorganizmami, w tym na zjawisko biofoulingu, inaczej porostania. Zjawisko to polega na tworzeniu się warstwy biofilmu złożonego z mikroorganizmów, glonów czy roślin na powierzchniach obiektów zanurzonych w wodzie morskiej np. kadłubach statków [4]. Takie porośnięte kadłuby statków, nie dość, że trzeba poddawać regularnie kosztownemu procesowi oczyszczania z nadmiaru organizmów poroślowych, to jeszcze na skutek zwiększonego tarcia i nadmiernego obciążenia powodują zwiększone zużycie paliwa [37]. Podobnemu zanieczyszczeniu mogą ulegać również urządzenia biomedyczne, na których powierzchniach mogą się osadzać komórki i biomolekuły, jak białka czy DNA. Powłoki hydrofilowe stosowane są m.in. w cewnikach, endoskopii, przewodnikach czy soczewkach kontaktowych. Warstwa wody tworząca się na hydrofilowej powierzchni stanowi barierę dla biofilmu i opóźnia osadzanie się zanieczyszczeń [4].

Przezroczyste materiały, jak szkło czy niektóre polimery, znajdują szerokie zastosowanie w codziennym życiu, zaczynając od produkcji lusterek, szyb i okularów, aż po wykorzystanie w medycynie, fotowoltaice czy przemyśle spożywczym. Problemem jest kondensacja pary wodnej na powierzchniach stałych, która

powoduje ich zaparowanie, a co za tym idzie pogorszenie się właściwości optycznych poprzez obniżenie zdolności przepuszczania światła [38]. Zjawisko to jest nie tylko uciążliwe, jak w przypadku zaparowanego lustra czy okularów, ale może być również niebezpieczne. Zamglenie może ograniczać widoczność podczas zabiegów endoskopowych, a tym samym zwiększać ryzyko komplikacji [39]. Zaparowana szyba samochodu czy kasku motocyklisty zmniejsza bezpieczeństwo na drodze, osadzająca się mgła na materiale pokrywającym szklarnię zmniejsza przepuszczalność światła słonecznego wpływając na plony, a zamglenie paneli fotowoltaicznych zmniejsza ich wydajność [40]. Pokrycie powierzchni powłoką superhydrofilową o właściwościach przeciwmgielnych spowoduje, że krople wody utworzą na niej ciągłą warstwę wody. Padające światło przejdzie bez rozproszenia, więc powierzchnia pozostanie optycznie czysta, a skutek zaparowania zostaje zminimalizowany [38].

1.2.1.2. Otrzymywanie

Powierzchnie hydrofilowe charakteryzują się kątami zwilżania mniejszymi niż 90° . Do tej kategorii można zaliczyć większość naturalnych i wytworzonych przez człowieka materiałów, takich jak membrany biologiczne, minerały nieorganiczne jak np. krzemiany, kryształy jonowe, powierzchnie metaliczne oraz dużą część polimerów [4].

Wyróżnia się dwa sposoby zwiększenia hydrofilowości powierzchni. Pierwszy z nich polega na osadzeniu cienkiej warstwy nowego, bardziej hydrofilowego niż podłoże materiału i stosuje się go najczęściej w przypadku podłoży nieorganicznych [4]. Końcowa grupa takiej osadzonej warstwy organicznej powinna być polarna, jak grupa hydroksylowa ($-OH$), karboksylowa ($-COOH$), estrowa ($-COOR$), aminowa ($-NH_2$), amidowa ($-NHCOR$), sulfonowa ($-SO_3H$) czy diwodorofosforanowa ($-PO_4H_2$) [4], [40]. Nigdy jednak na takiej warstwie nie odnotowano zerowego kąta zwilżania wodą. Druga metoda to modyfikacja składu chemicznego powierzchni, szeroko stosowana do materiałów polimerowych. Zastosowanie takich technik, jak obróbka plazmowa, płomieniowa czy koronowa, powoduje utlenienie powierzchni i powstanie grup polarnych odpowiedzialnych za zwiększenie zwilżalności [4].

Powszechnie stosowanym związkiem do wytwarzania powłok superhydrofilowych jest TiO_2 . Zawdzięcza to swojej nietoksyczności, łatwości do osadzania w postaci cienkich warstw, jest tani oraz niepodatny na reakcje chemiczne przy braku światła [41]. Wang i in. jako pierwsi zaobserwowali, że ekspozycja tlenku tytanu (IV) na promieniowanie ultrafioletowe powoduje zmianę jego właściwości zwilżających i otrzymanie powierzchni amfifilowej (zarówno hydrofilowej, jak i oleofilowej). Przed naświetlaniem powierzchnia charakteryzowała się kątem zwilżania wodą $72^\circ \pm 1^\circ$, z kolei po wystawieniu jej na działanie światła UV, kąt zwilżania zmniejszył się do $0^\circ \pm 1^\circ$. Podobnie w przypadku cieczy oleistych (m.in. heksadekanu), pod wpływem działania promieniowania UV na powierzchnię TiO_2 , rozlewały się po niej tworząc kąt zwilżania $0^\circ \pm 1^\circ$. Wzrost kąta zwilżania wodą był obserwowany wraz z wydłużającym się czasem przechowywania takiej powierzchni w ciemności, jednak jej właściwości były regenerowane poprzez ponowne poddanie jej działaniu promieniowania ultrafioletowego. Otrzymana powierzchnia wykazywała właściwości przeciwmgielne i samooczyszczające [42].

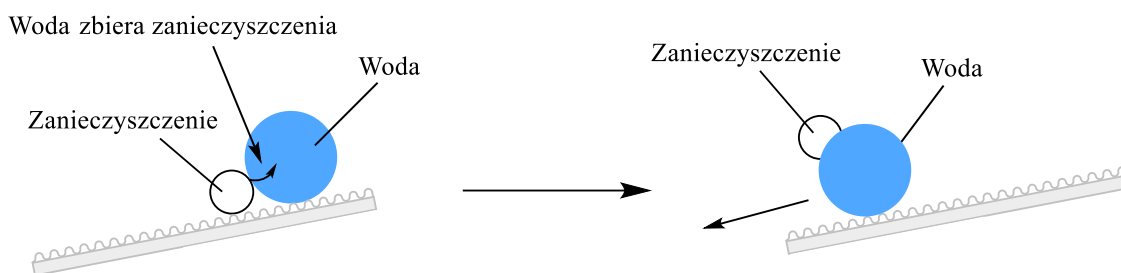
Dużym zainteresowaniem w przygotowywaniu powierzchni o właściwościach hydrofilowych cieszą się ugrupowania polieterowe, które obok dobrych właściwości hydrofilowych, charakteryzują się również doskonałą przezroczystością i elastycznością [43]. Maeda i in. opracowali przeciwmgielną i odporną na zarysowania powłokę, stosując otrzymany w reakcji zol-żel polisilseskwioksan zawierający łańcuchy glikolu tetraetylenowego. Stwierdzono, że obecność hydrofilowych i elastycznych łańcuchów glikolu tetraetylenowego poprawiło trwałość powłok, zachowując jednocześnie właściwości przeciwmgielne i wytrzymałość mechaniczną [44]. Yuhang i in. przygotowali organiczno-nieorganiczną hybrydową powłokę przeciwmgielną, stosując glikol polietylenowy (PEG) o dwóch różnych masach cząsteczkowych. Zauważyli, że zwiększenie masy cząsteczkowej PEG powoduje poprawę właściwości przeciwmgielnych [43]. Yoon i wsp. dzięki wprowadzeniu oligo(glikolu etylenowego) (OEG) zwiększyli odporność powłok na mróz. Ugrupowania OEG silnie oddziałują z cząsteczkami wody, hamując tworzenie się szronu podczas kondensacji wody na powierzchni [33]. Powłoki superhydrofilowe można otrzymywać różnymi metodami i na różnych podłożach. Cebeci i in. otrzymali nanoporowate, cienkie powłoki utworzone metodą

osadzania warstwa po warstwie nanocząstek krzemionki i polikationu, wykazujące właściwości hydrofilowe (kąąt zwilżania $< 5^\circ$ w czasie krótszym niż 0,5 s). Za główny mechanizm powstawania tych właściwości uważają szybką infiltrację zwilżalnej, trójwymiarowej sieci wzajemnie połączonych ze sobą porów. Uzyskane powłoki wykazywały zarówno właściwości przeciwmgielne, jak i przeciwoodblaskowe (antyrefleksyjne) [45]. Chen i in. opisali prostą metodę otrzymywania superhydrofilowych tkanin wełnianych poprzez nałożenie na nie cienkiej warstwy krzemionki. W wyniku tej modyfikacji, kąąt zwilżania z początkowych 112° dla tkaniny niemodyfikowanej, po nałożeniu powłoki krzemionkowej osiągnął wartość 0° w czasie krótszym niż 1 s. Ultracienka warstwa krzemionki zmieniła zarówno energię powierzchniową włókien wełny, jak i chropowatość powierzchni, zapewniając tkaninie dobrą absorpcję wody. Dodatkowo dzięki temu, że warstwa krzemionki jest transparentna, nietoksyczna i stabilna chemicznie, nie powoduje szkodliwego wpływu na morfologię i kolor tkaniny [46]. Ke i in. wykorzystali jednoetapowy proces zol-żel do otrzymania superhydrofilowych powłok przeciwmgielnych. Do przygotowanego z tetraetoksyilanu zolu $\text{Si}(\text{OH})_4$, dodali nanocząstki krzemionki SiO_2 i powlekali szklane podłoża. Zawartość zolu wpływa na właściwości mechaniczne, a obecność krzemionki decyduje o chropowatości, a więc i hydrofilowości powłok. Otrzymano superhydrofilową powierzchnię o właściwościach przeciwmgielnych, a także dobrej wytrzymałości mechanicznej [47].

1.2.2. Powierzchnie hydrofobowe i superhydrofobowe

1.2.2.1. Właściwości i zastosowania

Powłoki superhydrofobowe także wykazują właściwości samooczyszczające, ale mechanizm działania tego zjawiska jest inny niż w przypadku powierzchni superhydrofilowych. Kropla wody jest odpychana od powierzchni superhydrofobowej i będzie się z niej staczać pod wpływem grawitacji, zabierając ze sobą wszelkie zanieczyszczenia. Proces ten jest schematycznie przedstawiony na rys. 6. Z powierzchni superhydrofobowej trudno jednak w ten sposób pozbyć się zanieczyszczeń na bazie oleju, ponieważ zarówno zanieczyszczenia, jak i powierzchnia będą odpychały od siebie krople wody [36].



Rys. 6 Właściwości samooczyszczające powierzchni superhydrofobowej [36]

Powierzchnie superhydrofobowe, oprócz samooczyszczania [48], wykazują także właściwości przeciwporostowe [49], antykorozyjne [50], przeciwmgielne [51], antybakteryjne [52], antyrefleksyjne [53] czy przeciwdziałające powstawaniu lodu [54]. Dzięki tej szerokiej gamie właściwości, mogą z powodzeniem znajdować zastosowanie w produkcji materiałów w takich obszarach jak budownictwo (szklane okna czy drzwi), produkcja tekstyliów, części samochodowych (lusterka, karoserie), rolnictwo (osłony szklarniowe), lotnictwo (powierzchnie odporne na lód), produkcja artykułów gospodarstwa domowego, jak chociażby patelnie z nieprzywierającą powłoką czy opakowania na żywność, a także w optyce (telefony komórkowe, obiektywy czy czujniki optyczne) [55]. Ze względu na to szerokie zastosowanie powierzchni superhydrofobowych w różnych dziedzinach, stosuje się również wiele różnych podłoży, jak np. szkło [56], tkaniny [57], papier [58], gąbki [59], powierzchnie metalowe [60], siatki z metali [61], piankę poliuretanową [62], drewno [63], beton czy ceramikę [64].

1.2.2.2. Otrzymywanie

Wyróżnia się dwa główne podejścia do wytwarzania powierzchni superhydrofobowych. Pierwsze to wytworzenie hierarchicznej chropowatości w skali mikro/nano na powierzchni materiałów o niskiej energii powierzchniowej, drugie podejście polega na pokryciu powierzchni chropowatej związkami o niskiej energii powierzchniowej [65].

Do materiałów o niskiej energii powierzchniowej zaliczyć możemy związki zawierające fluor. W celu wytworzenia powłok superhydrofobowych stosuje się fluorowane polimery, które poza niską energią powierzchniową, charakteryzują się także niską lepkością i wysoką odpornością chemiczną. Ryu i in. otrzymali poprzez

obróbkę plazmową argonem i tlenem superhydrofobowy politetrafluoroetylen o kącie zwilżania 178,9° i kącie poślizgu mniejszym niż 1° [66]. Również fluorowane związki krzemoorganiczne znajdują zastosowanie w otrzymywaniu powłok odpornych na wodę. Grupa prof. Maciejewskiego uzyskała superhydrofobowe powłoki na szkle, stosując silany, polisiloksany i silseskwioksany funkcjonalizowane podstawnikami fluoroalkilowymi [67].

Jednakże negatywny wpływ związków fluorowanych na środowisko oraz ich wysokie koszty sprzyjają poszukiwaniu alternatywnych sposobów otrzymywania wysoce wodoodpornych materiałów. Naturalnymi substancjami najczęściej wykorzystywanymi w celu zastąpienia fluorowęglowodorów stosowanych do wytwarzania powierzchni superhydrofobowych są kwasy tłuszczowe i ich pochodne. Do często używanych, ze względu na ich niski koszt, należą kwasy stearynowy i oktadekanowy. Wykorzystywanie kwasów tłuszczowych nie jest jednak pozbawione wad, do których zalicza się m.in. małą odporność termiczną, słabą stabilność mechaniczną czy niską odporność w szerokim zakresie pH. Z drugiej strony, są łatwo rozpuszczalne lub dyspergowalne w alkoholu i można je nakładać prostymi metodami, takimi jak powlekanie zanurzeniowe i natryskowe [68].

Kolejną grupą związków, które są stosowane do otrzymywania powierzchni superhydrofobowych są naturalne i syntetyczne woski, a do najczęściej wykorzystywanych zalicza się wosk carnauba i pszczeli. Płynny wosk może impregnować porowate podłoże, można też w wyniku jego krystalizacji wytworzyć chropowatość powierzchni bez użycia nanocząstek. Woski można łatwo emulgować wodą czy dyspergować w etanolu i nakładać metodą natryskową, ale także metodą odparowania termicznego oraz powlekania zanurzeniowego bez konieczności użycia dodatkowego rozpuszczalnika. Nie nadają się jednak do wytwarzania powłok stosowanych w wysokich temperaturach, ze względu na niską temperaturę topnienia, a już nieduże zmiany temperatury są w stanie modyfikować ich teksturę i morfologię. Taka powłoka na bazie wosku charakteryzuje się również słabą wytrzymałością mechaniczną, niską odpornością na ścieranie i małą przyczepnością [68].

Do przygotowywania hydrofobowych powierzchni stosuje się również liczne związki krzemoorganiczne, które swoje szerokie zastosowanie zawdzięczają niskiej energii powierzchniowej, odporności na wysokie temperatury oraz możliwości

nakładania różnymi technikami. Zastosowanie związków krzemu pozwala na uzyskiwanie powłok transparentnych, o wysokiej odporności chemicznej, termicznej i UV oraz dobrej przyczepności do większości podłoży. Stosowanie takich związków jest jednak obarczone pewnymi wadami, reakcje chemiczne mogą trwać wiele godzin, związki krzemu nie zawsze są rozpuszczalne w „zielonym” rozpuszczalniku i często aby uzyskać pożądane właściwości, wymagana jest obróbka cieplna w wysokich temperaturach [68], [69].

Do związków krzemoorganicznych o niskiej energii powierzchniowej należy polidimetylosiloksan (PDMS), który jest materiałem hydrofobowym niełatwo zwilżanym przez wodę. Do jego zalet należy zaliczyć nietoksyczność, biokompatybilność i stabilność termiczną. Yong i wsp. opracowali metodę otrzymywania trójwymiarowej, superhydrofobowej powierzchni PDMS za pomocą techniki trawienia laserem femtosekundowym [70]. Z kolei Gong i He połączyli PDMS z hydrofilowymi oraz hydrofobowymi nanocząstkami SiO₂ i przygotowali superhydrofobowe powłoki korzystając z techniki powlekania natryskowego [71].

1.2.3. Powierzchnie oleofobowe i superoleofobowe

Materiały superoleofobowe budzą zainteresowanie ze względu na ich możliwe zastosowania w zapobieganiu parowaniu i korozji, samooczyszczaniu czy działaniu przeciwbakteryjnym [72]. Mniejsza liczba opublikowanych prac w dziedzinie materiałów superoleofobowych, w porównaniu do ich superhydrofobowych odpowiedników, może być spowodowana faktem, że oleje i inne ciecze organiczne charakteryzują się zazwyczaj niższym napięciem powierzchniowym w porównaniu do wody. Trudniej jest więc wytworzyć powierzchnie superoleofobowe, które będą wymagały użycia materiałów o bardzo niskich swobodnych energiach powierzchniowych, niż powierzchnie odporne na wodę [9], [72].

Jednym ze sposobów otrzymywania powierzchni oleofobowych jest zastosowanie różnych materiałów na bazie fluorowęglowodorów, takich jak polimery, środki powierzchniowo-czynne, gazy czy smary. Podejście drugie polega na zastosowaniu zarówno związków o niskiej energii powierzchniowej, jak i odpowiednich mikro/nanotekstur na powierzchni, w celu uzyskania powierzchni

superoleofobowej [73]. Jako pierwsi sztuczną powierzchnię superoleofobową przedstawili Tsujii i wsp. w 1997 r. Powierzchnię płyty aluminiowej poddali utlenianiu anodowemu w celu nadania jej chropowatości, a następnie pokryli ją grupami trifluorometylowymi [74]. Trzecie podejście polega na pokryciu porowatej powierzchni o niskiej energii powierzchniowej środkiem smarnym o wysokiej lepkości. Kropelki oleju unikają bezpośredniego kontaktu z szorstką powierzchnią, a dzięki obecności perfluorowanego środka smarnego, mogą się łatwo ześlizgiwać z powierzchni. Po raz pierwszy taką koncepcję przedstawili Wong i wsp. pod nazwą „slippery liquid-infused porous surface(s)” (SLIPS) [73], [75] Reasumując, odporność na olej można osiągnąć kontrolując skład chemiczny powierzchni, jej teksturę lub wprowadzając pośrednią warstwę cieczy [73].

Zgodnie z zakresem możliwego zastosowania, materiały (super)oleofobowe można podzielić na dwie kategorie – posiadające jednocześnie właściwości (super)hydrofilowe bądź (super)hydrofobowe [9]. Superhydrofobowo-superoleofilowe powłoki na powierzchni szkła uzyskali Sawada i współpracownicy. Z oligomeru na bazie winylotrimetoksylanu, zakończonego grupami fluoroalkilowymi i mikrocząsteczkowej krzemionki, w reakcji zol-żel w warunkach zasadowych, otrzymali kompozyt, którym pokryli powierzchnię szkła uzyskując właściwości superhydrofobowo-superoleofilowe. Dzięki nałożeniu tego kompozytu na sorbent ekstrakcyjny w fazie stałej, możliwe było wydzielenie oleju z emulsji typu woda w oleju (W/O). Kompozyty te również skutecznie usuwają barwniki organiczne, takie jak rodamina B, czerwień kwasowa 289 i fluoresceina, z wodnych roztworów metanolu. Natomiast powierzchnia zmodyfikowana kompozytem przygotowanym z tym samym oligomerem, ale krzemionką o nanometrowych cząstkach, wykazywała właściwości oleofobowo/superhydrofobowe [76]. Z kolei Sultanov i wsp. otrzymali hydrofilowo-oleofobowe membrany do separacji wody i cieczy organicznych, pokrywając siatki ze stali nierdzewnej zhydrolizowanym metoksytrimetylosilanem z dodatkiem cząsteczek SiO₂ [77].

Jeżeli chodzi o połączenie odporności na oleje i wodę, Qiu i wsp. otrzymali superhydrofobowe i oleofobowe powłoki na bazie nanocząstek krzemionki w kształcie kwiatu, którą zmodyfikowali metylotrietoksylaniem (MTES), oktadecylotrietoksylaniem (OTES) i/lub (1H,1H,2H,2H-nonafluoroheksylo)trietoksylaniem

(C4FTES). Otrzymane przez nich wyniki kątów zwilżania wodą i olejem (kąt zwilżania wodą $152,5^\circ \pm 0,4^\circ$, kąt zwilżania olejem $142,2^\circ \pm 0,8^\circ$ dla cząstek krzemionki modyfikowanej MTES i C4FTES) pokazują, że można otrzymać odporne na wodę i olej powierzchnie, używając perfluorowanego silanu o krótszym niż dotychczas przedstawiano łańcuchu [78].

1.2.4. Powierzchnie superomnifobowe

Powierzchnie superomnifobowe to powierzchnie zdolne do odpychania szerokiej gamy cieczy, w tym wody i olejów o niskim napięciu powierzchniowym [73]. Takie powierzchnie mogą znaleźć zastosowanie na przykład w projektowaniu materiałów samooczyszczających, przeciwporostowych czy antykorozyjnych, plamoodpornych tkanin, filtrów oraz materiałów inteligentnych [73], [79].

Aby otrzymać powierzchnię superomnifobową, energia powierzchniowa materiału powinna być niższa niż energia powierzchniowa oleju. W tym celu stosuje się np. polimery fluorowane, które charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną i termiczną oraz niską energią powierzchniową [72]. Brown i in. opracowali trwałą mechanicznie i samooczyszczającą się powłokę superomnifobową, łącząc technikę osadzania warstwa po warstwie z chemicznym osadzaniem z fazy gazowej. Zastosowanie SiO_2 i fluorosilanu zapewniło jednocześnie chropowatość powierzchni oraz niskie napięcie powierzchniowe. Otrzymana powłoka charakteryzowała się kątami zwilżania wodą i heksadekanem powyżej 155° i kątami poślizgu 4° lub mniej [79].

Ostatnie badania donoszą o otrzymaniu powłok omnifobowych bez użycia związków fluoru. Huang i wsp. opracowali przezroczyste i niefluorowane omnifobowe powłoki na powierzchni szkła, płytki krzemowej i akrylowej, stali nierdzewnej i gumy silikonowej. Podłoże pokryte ciekłym silikonem Sylgard 184, do którego grup Si-H przyłączono w reakcji hydrosililowania zakończony grupą winylową polidimetylosiloksan. Otrzymane powłoki charakteryzowały się dobrą odpornością na ciecze polarne i niepolarne, wykazując histerezę kąta zwilżania i kąt poślizgu niższy niż 5° dla wody i mniejszy od 10° dla n-heksadekanu. Ponadto, z otrzymanych powierzchni łatwo usunąć zanieczyszczenia zarówno płynne, jak i stałe, co świadczy o ich właściwościach samooczyszczających [80].

1.3. Proces zol-żel

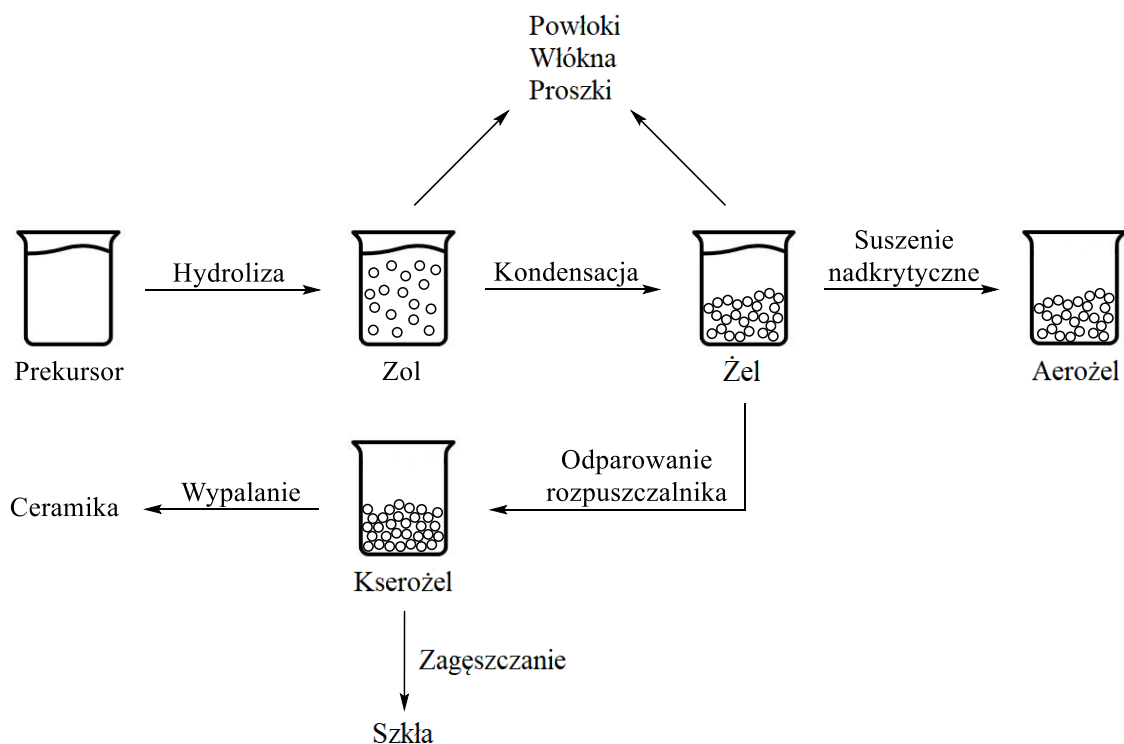
1.3.1. Początki procesu zol-żel

Zainteresowanie przetwarzaniem nieorganicznych materiałów ceramicznych i szklanych metodą zol-żel rozpoczęło się już w połowie XIX wieku [81]. W 1846 roku Ebelmen jako pierwszy zaobserwował, że hydroliza otrzymanego z SiCl_4 i etanolu w warunkach kwasowych tetraetoksylanu (TEOS), dała SiO_2 w postaci „materiału podobnego do szkła” [82]. Z kolei termin zol-żel został po raz pierwszy użyty w 1864 roku przez Thomasa Grahama w jego pracy nad żelami krzemionkowymi [83]. W roku 1939 Geffcken i Berger z firmy Schott Glaswerke w Niemczech opracowali metodę zol-żel do przygotowywania pojedynczych powłok tlenkowych [84], których produkcja na dużą skalę w celu powlekania lusterek wstecznych w samochodach rozpoczęła się w 1959 roku [85]. Stöber i wsp. w 1968 roku opracowali metodę otrzymywania sferycznych cząstek krzemionki o jednakowej wielkości wykazując, że użycie amoniaku jako katalizatora reakcji hydrolizy TEOS pozwala na kontrolowanie wielkości i morfologii powstającej krzemionki [86]. Od końca lat 80. XX wieku, metoda zol-żel ewoluowała w zaawansowaną technologię chemiczną, z możliwością zastosowania w produkcji wielu funkcjonalizowanych materiałów [85]. Przewagę procesu zol-żel nad konwencjonalnymi technologiami stanowią zalety w postaci niskich temperatur syntezy i wysokiej czystości produktów końcowych, które są kluczowymi aspektami prowadzącymi do obniżenia kosztów produkcji wysokowydajnych i funkcjonalnych materiałów [87].

1.3.2. Etapy procesu zol-żel

Przebieg procesu zol-żel można podsumować w następujących etapach (rys. 7):

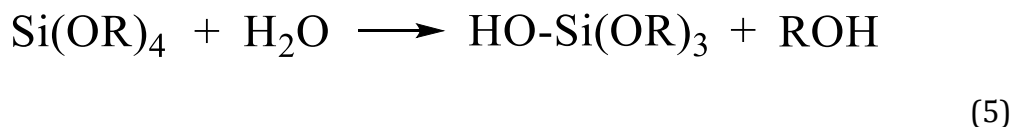
- 1) reakcje hydrolizy i kondensacji prekursorów,
- 2) żelowanie,
- 3) starzenie żelu,
- 4) suszenie żelu w celu otrzymania kserożelu lub aerożelu,
- 5) obróbka posyntetyczna [81], [88].



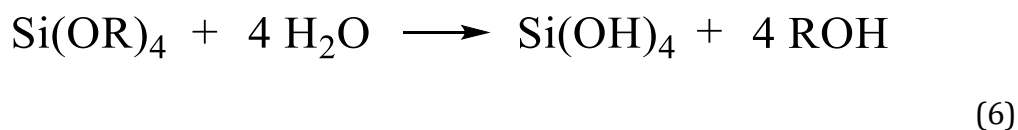
Rys. 7 Schematyczne przedstawienie procesu zol-żel [89]

1) reakcje hydrolizy i kondensacji

Metoda zol-żel obejmuje dwie główne reakcje, pierwszą z nich jest hydroliza prekursora w środowisku kwaśnym lub zasadowym, druga to polikondensacja zhydrolizowanych produktów [90]. Do najczęściej stosowanych prekursorów zalicza się alkoholany metali, ponieważ łatwo reagują z wodą. Reakcja hydrolizy polega na przyłączeniu się jonu hydroksylowego do atomu metalu (metaloidu), jak w następującej reakcji:

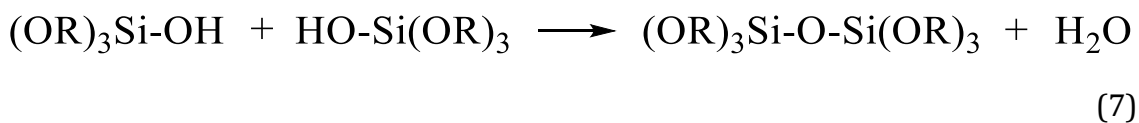


gdzie R oznacza grupę alkilową. W zależności od ilości wody i obecnego katalizatora, reakcja hydrolizy może dojść do końca i wszystkie grupy -OR zostaną zastąpione przez -OH:

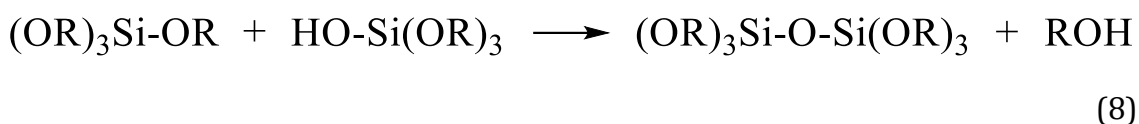


lub zatrzymana, gdy metal jest tylko częściowo zhydrolizowany: $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$.

Takie dwie zhydrolizowane cząsteczki mogą się ze sobą łączyć w reakcji kondensacji, w trakcie której uwalniana jest cząsteczka wody lub alkoholu:

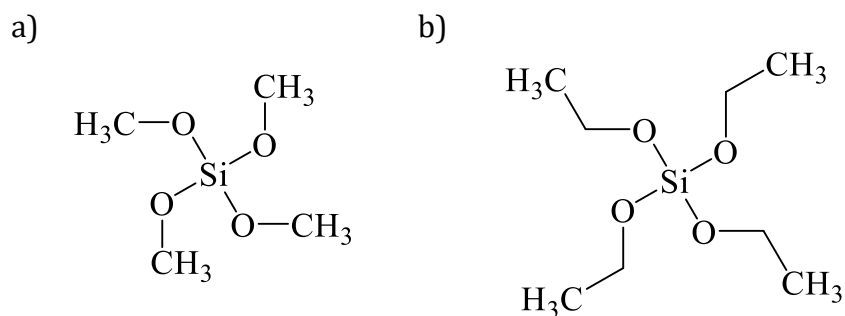


lub



Cząsteczki mogą dalej łączyć się w dłuższe łańcuchy, pierścienie czy tworzyć struktury trójwymiarowe [91]. Reakcje mogą przebiegać poprzez katalizę kwasową lub zasadową, a szybkości reakcji hydrolizy i kondensacji będą się różniły w zależności od pH. Minimalna szybkość reakcji hydrolizy występuje przy pH 7, a kondensacji przy pH około 4,5. Ta ostatnia wartość odpowiada punktowi zerowego ładunku krzemionki. Przy pH mniejszym od 5, preferowana jest reakcja hydrolizy, a kondensacja jest etapem determinującym szybkość. Równocześnie powstaje duża liczba monomerów lub małych oligomerów z reaktywnymi grupami Si-OH. Z kolei przy pH > 5 to reakcja hydrolizy determinuje szybkość, a zhydrolizowane cząsteczki są natychmiast zużywane w wyniku szybszej kondensacji [88]. Jako katalizatorów kwasowych używa się na przykład HCl [92] czy HF [93], z kolei jedną z najczęściej stosowanych zasad jest NH₄OH [94]. Oprócz pH, szybkość reakcji hydrolizy zależy także od zawartości wody w roztworze oraz charakteru grupy alkilowej. Większe i/lub bardziej masywne grupy alkilowe spowodują zmniejszenie szybkości hydrolizy. Podobnie efekty steryczne większych grup alkilowych na sąsiednich cząsteczkach będą utrudniały kondensację [95].

Najczęściej stosowanymi prekursorami są wodne roztwory krzemianów metali (szkło wodne) oraz alkoholany krzemu, głównie tetrametoksysilan (TMOS) i tetraetoksysilan (TEOS) [88]. Wzory tych dwóch ostatnich przedstawiono na rys. 8. W literaturze opisuje się również wykorzystanie takich prekursorów jak np. metylotrimetoksysilan [96], n-oktylotrietoksysilan [97] czy perfluoroalkiloalkoksysilan [93].



Rys. 8 Wzory strukturalne: a) tetrametoksysilanu, b) tetraetoksysilanu

2) żelowanie

Proces żelowania polega na łączeniu się cząsteczek w celu utworzenia trójwymiarowej sieci. Jej właściwości fizyczne zależą przede wszystkim od wielkości cząsteczek i stopnia usieciowania przed żelowaniem. W trakcie żelowania następuje gwałtowny wzrost lepkości, a żel przybiera kształt naczynia, w którym się znajduje. Cząsteczki zolu rosną i zderzają się, tworząc makrocząsteczki w wyniku kondensacji. Zol przekształca się w żel, kiedy może elastycznie wytrzymywać naprężenia. Definiuje się to jako punkt lub czas żelowania i jest łatwy do zaobserwowania pod względem jakościowym, ale trudny do zmierzenia analitycznie. Nie można ani precyzyjnie określić punktu, w którym zol zmienia się z lepkiego płynu w elastyczny żel, ani nie ma energii aktywacji, którą można by zmierzyć. Z racji tego, że coraz więcej cząsteczek łączy się wzajemnie, zmiana ta jest stopniowa, a kolejne etapy obróbki zależą od początkowej struktury powstałego w czasie żelowania mokrego żelu [81].

3) starzenie

Przed suszeniem żełe krzemionkowe są często poddawane starzeniu, w celu mechanicznego wzmocnienia luźnego, stałego szkieletu powstałego w procesie zol-żel [98]. Zmiany jakie następują po żelowaniu to polimeryzacja, synereza, czyli kurczenie się żelu z wydzielaniem rozpuszczalnika, dojrzewanie polegające na zwiększeniu rozmiaru porów przy jednoczesnym zmniejszeniu pola powierzchni w wyniku rozpuszczenia i ponownego wytrącenia oraz rozdzielenie faz lub krystalizacja. Wykazano, że właściwości żelu i jego późniejsze zachowanie podczas przetwarzania są ściśle zależne od starzenia [99].

Polimeryzacja to wzrost łączności sieci powstający w wyniku reakcji kondensacji. Ze względu na duże stężenie labilnych grup hydroksylowych, kondensacja w żelach krzemionkowych trwa jeszcze długo po żelowaniu i zależy od temperatury, stężenia oraz pH roztworu. Takie reakcje, poprzez tworzenie nowych wiązań pomostowych, usztywniają i wzmacniają sieć. Oprócz reakcji kondensacji, starzenie może prowadzić do dalszej hydrolizy lub w reakcji odwrotnej, restryfikacji, która może być hamowana przez użycie nadmiaru wody [100].

Synereza to kurczenie się sieci żelowej i wynikające z tego wydzielanie cieczy z porów. Następuje na skutek wzrostu liczby wiązań mostkowych w reakcji kondensacji [99]. W przypadku większości żeli nieorganicznych, zjawisko synerezy jest nieodwracalne i nie obserwuje się pęcznienia żelu. Zmiana temperatury czy przeniesienie żelu z jednej cieczy do drugiej zmieni szybkość skurczu, ale nie spowoduje jego odwrócenia. Synereza jest zwykle związana z tworzeniem się nowych wiązań w wyniku reakcji kondensacji lub wiązań wodorowych. W żelach cząsteczkowych czynnikiem kontrolującym strukturę jest równowaga pomiędzy odpychaniem elektrostatycznym a przyciągającymi siłami van der Waalsa [100].

Dojrzewanie to proces polegający na rozpuszczeniu i ponownym wytrąceniu, prowadzący do wzrostu średniej wielkości porów w żelu i zmniejszeniu powierzchni [99], [100]. Na szybkość tego procesu wpływają te same czynniki, które wpływają na rozpuszczalność czyli temperatura, pH czy stężenie i rodzaj rozpuszczalnika [100].

4) suszenie

Proces suszenia składa się z kilku etapów. Podczas pierwszego z nich następuje zmniejszenie objętości żelu o objętość cieczy utraconej w wyniku odparowania. Sieć żelowa ulega odkształceniu przez duże siły kapilarne, co powoduje skurcz materiału. Po ustaniu skurczu kończy się etap pierwszy. Większa gęstość upakowania fazy stałej powoduje wzrost wytrzymałości sieci, a gdy ta będzie wystarczająca by przeciwstawić się dalszemu skurczowi, następuje osiągnięcie punktu krytycznego. Ten stan wytwarza najwyższe ciśnienie kapilarne i nie mogąc dalej ścisnąć żelu, pory zaczynają się opróżniać. Stanowi to początek etapu drugiego, w którym ciecz przepływa przez warstwy powierzchniowe pokrywające częściowo

puste pory. Ciecz, która wypłynęła na powierzchnię, ulega parowaniu. W trzecim etapie suszenia pory są już w znacznym stopniu opróżnione, a pozostała ciecz może wydostać się jedynie poprzez odparowanie z porów i dyfuzję pary na powierzchnię. Podczas tego etapu nie następuje już zmiana wielkości materiału, a jedynie powoli postępująca utrata masy, aż do osiągnięcia równowagi zależnej od temperatury otoczenia i ciśnienia cząstkowego wody [81]. Jeżeli żel suszony jest w warunkach otoczenia, powstały materiał nazywany jest kserożelem, jeżeli w warunkach nadkrytycznych, powstaje aerożel. Aerożele charakteryzują się dużą porowatością, niską gęstością i dużą powierzchnią oraz posiadają znakomite właściwości izolacji termicznej i elektrycznej. Ze względu na dużą powierzchnię są mniej wytrzymałe niż kserożele, które mają zarówno mniejszą powierzchnię, jak i mniejszą porowatość [95].

5) obróbka posyntetyczna

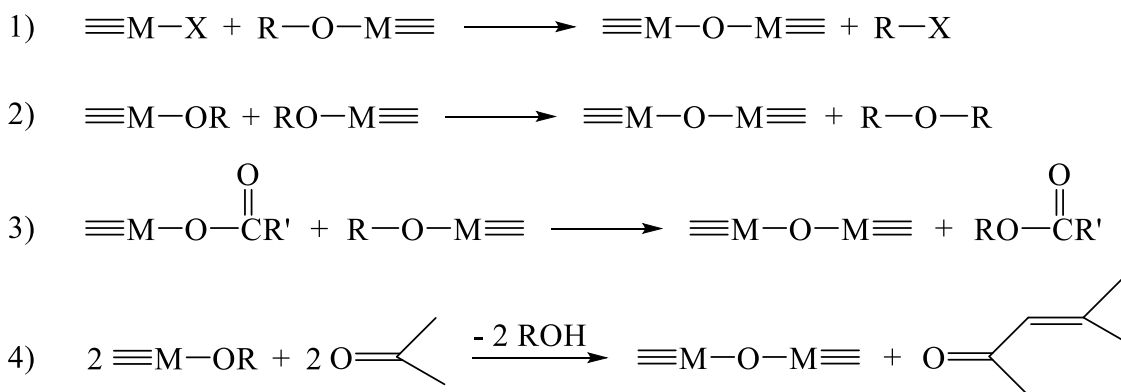
Ostatnim etapem syntezy wielu materiałów zol-żel jest posyntetyczna obróbka, która w zależności od pożądanych właściwości i zastosowań odbywa się po lub jednocześnie z suszeniem [88]. Aby materiał mógł być używany w środowisku otoczenia, konieczna jest stabilizacja chemiczna i termiczna. Stabilizacja chemiczna polega na zmniejszeniu stężenia silanoli na powierzchni tak, aby powierzchnia nie ulegała ponownej hydroksylacji podczas użytkowania. Stabilizacja termiczna obejmuje takie zmniejszenie pola powierzchni, aby możliwe było użytkowanie materiału w danej temperaturze bez odwracalnych zmian strukturalnych. Mechanizmy obu tych stabilizacji są ze sobą powiązane przez wpływ, jaki powierzchniowe silanole i chemisorbowana woda wywierają na zmiany strukturalne. W celu otrzymania materiału o gęstości równoważnej topionemu kwarcowi lub krzemionce, porowaty żel należy ogrzewać w wysokich temperaturach (1000-1700°C). Temperatura procesu zagęszczania zależy głównie od wielkości sieci porów, ich łączności i powierzchni [81].

1.3.3. Proces zol-żel w warunkach bezwodnych

W procesie zol-żel przebiegającym w środowisku wodnym, tlen potrzebny do tworzenia wiązań z metalem dostarczany jest przez cząsteczki wody. W układach bezwodnych, w których woda z założenia nie jest obecna, tlen jest dostarczany przez

rozpuszczalnik (etry, alkohole, ketony lub aldehydy) lub przez organiczny składnik prekursora (alkoholany lub acetyloacetoniany) [101].

Na rys. 9 przedstawiono najczęściej spotykane etapy kondensacji w tworzeniu wiązania metal-tlen-metal w bezwodnym procesie zol-żel.



Rys. 9 Reakcje kondensacji w bezwodnym procesie zol-żel: 1) eliminacja halogenku alkilu, 2) eliminacja eteru, 3) eliminacja estru, 4) kondensacja aldolowa [101]

Pierwsze równanie przedstawia kondensację między halogenkami metali i alkoholami metali z uwolnieniem halogenku alkilu. Równanie drugie prezentuje kondensację dwóch alkoholów zachodzącą z eliminacją eteru. Reakcja między karboksylanami i alkoholami metali prowadzi do eliminacji estru, co obrazuje równanie 3). Równanie 4) przedstawia sytuację, w której rozpuszczalnikiem jest keton, a uwalnianie tlenu obejmuje kondensację aldolową, podczas której dwa związki karbonylowe reagują ze sobą, a powstała cząsteczka wody działa jako czynnik dostarczający tlen do tworzenia wiązania z metalem [101].

Za pomocą bezwodnej metody zol-żel można otrzymać różne hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne, jak np. żywice polisiloksanowe, polimerowe nanokompozyty, nanocząsteczki czy organicznie modyfikowane krzemionki [102], [103]. Metoda ta pozwala przezwyciężyć takie przeszkody w ich syntezie jak słaba rozpuszczalność większości organicznych składników w układach zawierających wodę, separacja faz pomiędzy składnikami organicznymi i nieorganicznymi czy konieczność stosowania jedynie polimerów rozpuszczalnych w wodzie. Dzięki stosowaniu bezwodnego podejścia istnieje możliwość większej kontroli nad składem, morfologią i strukturą [103].

1.3.4. Proces zol-żel do otrzymywania hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych

Zastosowanie procesu zol-żel to nie tylko wytwarzanie ceramiki i szkła o nowych lub ulepszonych właściwościach. Łagodne warunki reakcji, zwłaszcza niska temperatura, pozwalają na włączanie do nieorganicznych materiałów organicznych ugrupowań, co doprowadziło do powstania nowej pod względem koncepcyjnym klasy produktów. Synergia właściwości składników organicznych i nieorganicznych w jednym materiale pozwala na otrzymanie materiałów o zupełnie nowych właściwościach [104]. W zależności od tego, jakie właściwości materiałów hybrydowych są pożądane, istnieje szeroki zakres możliwości zmiany ich składu oraz struktury, w tym np. składu chemicznego części organicznych i nieorganicznych, rodzaju interakcji między nimi czy stosunku składników organicznych do nieorganicznych [88].

Materiały hybrydowe, w zależności od charakteru wiązań pomiędzy fazami organicznymi i nieorganicznymi, można podzielić na dwie główne klasy. Materiały klasy I charakteryzują słabe interakcje między częścią organiczną i nieorganiczną, jak np. wiązania van der Waalsa, wiązania wodorowe czy jonowe. W materiałach klasy II, dwie fazy są połączone ze sobą silnymi wiązaniami chemicznymi (kwalencyjnymi lub jonowo-kwalencyjnymi) [105].

Kombinacje składników organicznych i nieorganicznych w tworzeniu materiałów hybrydowych są właściwie nieograniczone. W związku z tym, istnieje szansa na tworzenie materiałów o nowych zależnościach skład-właściwość, które do tej pory nie były możliwe. Perspektywa wprowadzenia więcej niż jednej funkcji, poprzez proste dodanie do składu materiału hybrydowego drugiego składnika, stanowi jedną z ich głównych zalet. Takie materiały znajdują zastosowanie na przykład w medycynie, elektronice, optoelektronice czy do otrzymywania powłok o różnych właściwościach [106].

1.3.4.1. Otrzymywanie powłok

Płynny zol lub roztwór przed żelowaniem idealnie nadaje się do przygotowywania powłok przy wykorzystaniu takich procesów jak powlekanie zanurzeniowe, wirowe czy natryskowe. Najważniejszą zaletą metody zol-żel jest możliwość precyzyjnej kontroli mikrostruktury osadzonej warstwy, w tym objętości i rozmiaru porów [107].

Powłoki otrzymane metodą zol-żel mogą być nakładane na wiele różnych powierzchni, np. ceramikę, szkło, metale czy polimery o różnych kształtach i składach [108] i znajdują zastosowanie w takich dziedzinach jak optyka, elektronika, ochrona antykorozyjna, antystatyczna czy odporność na ścieranie oraz w analizie (np. czujniki selektywne) [109].

Proces osadzania warstwy cieczy na powierzchni można opisać za pomocą sekwencji kolejnych kroków:

- 1) wstępne przygotowanie roztworu,
- 2) rozprowadzenie roztworu na powierzchni podłoża,
- 3) odparowanie warstwy ciekłego roztworu,
- 4) końcowa obróbka powłoki w celu stabilizacji.

Pomiędzy etapem parowania a końcową obróbką powłoki, może być jeszcze opcjonalny etap obróbki układów wielowarstwowych, które mogą wymagać wstępnej stabilizacji między warstwami lub nadania odpowiedniej struktury warstwie pośredniej [109].

- 1) W procesie przygotowywania powłok metodą zol-żel należy zwrócić uwagę na skład początkowego roztworu, który musi być jak najbardziej stabilny w czasie i warunkach środowiskowych, w celu zapewnienia jak najwyższej powtarzalności danego procesu. Prekursory i inne substancje rozpuszczone mogą mieć różną naturę i formę, ale muszą być całkowicie rozpuszczone lub zawieszony w fazie ciekłej rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik, oprócz tego, że powinien być dobrym dyspergatorem prekursorów, powinien również być w stanie zwilżyć powierzchnię materiału oraz być bardziej lotny niż rozpuszczone czy zdyspergowane substancje, które mają się znaleźć w końcowej powłoce. Z tego względu preferuje się rozpuszczalniki o niskim

napięciu powierzchniowym, najczęściej alkohole. Prekursorami są na ogół związki metali, składające się z kationu metalicznego i organicznych ligandów, jak np. alkoksylany ($M(OR)_n$), gdzie $M = Si, Ti, Zr, Al$, itp. Roztwory mogą zawierać także bloki budulcowe jak klastry, zawieszane nanocząsteczki lub sole. Do czynników reaktywnych należy głównie inicjująca hydrolizę woda oraz regulujące pH kwas lub zasada. Mogą to być również inhibitory kondensacji czy środki jonowe zwiększające siłę jonową i regulujące oddziaływania elektrostatyczne. Do zoli można dodać także środek strukturyzujący, w celu organizacji sieci w określoną strukturę. Mogą to być łańcuchy polimerowe, organożele, micle, separatory faz czy nanocząsteczki. Można użyć także dodatkowych środków, które będą regulowały fizykochemiczne właściwości roztworu. Środki powierzchniowo czynne czy kopolimery amfifilowe ułatwią jednorodne zwilżanie podłoża o niskiej energii powierzchniowej, a dodatek glikolu polietylenowego zwiększy lepkość roztworu [109].

- 2) Rozprzestrzenianie się roztworu po powierzchni działa wbrew jego napięciu powierzchniowemu, które ma tendencję do utrzymywania go w kształcie kropli, ale jest faworyzowane, gdy energia powierzchniowa materiału jest wysoka. W efekcie niezbędna jest duża interakcja chemiczna pomiędzy podłożem a roztworem, co można osiągnąć przez aktywację jego powierzchni. Chropowatość także może zwiększyć powinowactwo powłoki do powierzchni, o ile jest jednorodna i składa się z wystarczająco małych elementów. Należy mieć na uwadze również fakt, że powierzchnie nigdy nie są wolne od defektów, które mogą powstać na przykład z powodu niedokładnego oczyszczania, zarysowań czy przez zaadsorbowany kurz. Powodują one, że powstała powłoka może w tych miejscach być innej grubości. Wybór techniki nanoszenia powłoki jest dokonywany w zależności od rozmiaru i morfologii podłoża [109].
- 3) Parowanie rozpuszczalnika w procesie otrzymywania powłok metodą zol-żel ma kluczowe znaczenie, ponieważ od niego zależy m.in. jednorodność grubości powstającej warstwy. Parowanie przebiega szybciej w wysokich

temperaturach i w przypadku cieczy o niskim napięciu powierzchniowym, gdyż wiąże się to z wyższym ciśnieniem pary. Na zmniejszenie zdolności do parowania ma wpływ obecność nielotnych substancji rozpuszczonych, jak prekursorzy. Zwykle czasy parowania wahają się od kilku sekund do kilku godzin [109].

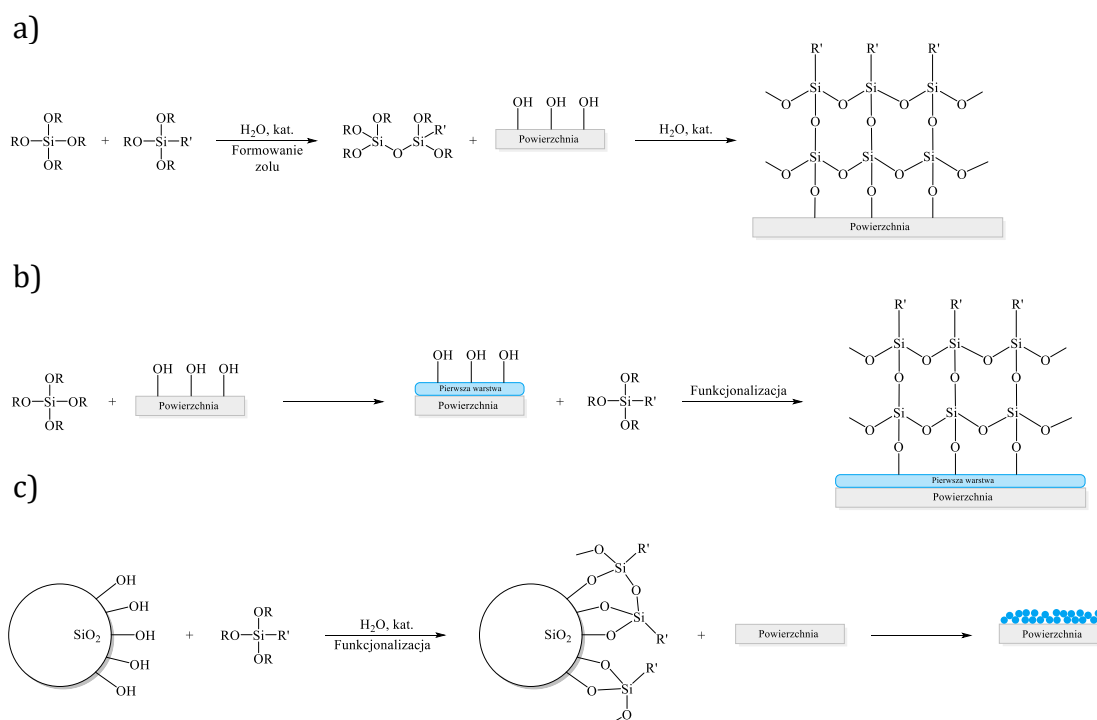
- 4) Końcowa obróbka naniesionej na podłoże powłoki poprzez jej zestalenie, utrwalenie i/lub modyfikację ma na celu nadanie jej pożądaných właściwości i stabilizację. W tym celu stosuje się wiele różnych procesów jak utwardzanie termiczne, obróbkę chemiczną w fazie ciekłej lub gazowej czy napromieniowanie światłem o określonych długościach fal. Wybranie odpowiedniego rodzaju obróbki zależy od charakteru podłoża [109].

Istnieje kilka podejść do osadzania powłok otrzymanych w procesie zol-żel. Może to być jedno-, dwu- lub wieloetapowa modyfikacja powierzchni, a także modyfikacja za pomocą zawierającego funkcjonalizowane nanocząstki zolu. Metoda jednoetapowa jest techniką najprostszą, która daje możliwość wdrożenia na dużą skalę, skracając czas procesu i zmniejszając jego złożoność. Z reguły pojedyncza warstwa hybrydowa organiczno-nieorganiczna jest wystarczająca do zmodyfikowania kąta zwilżania materiału [108]. Nadargi i in. otrzymali transparentne i hydrofobowe powłoki krzemionkowe w jednoetapowym procesie zol-żel z użyciem tetrametoksyilanu jako prekursora i trichlorosilanu jako środka modyfikującego [110]. W innej pracy, Rao i wsp. używając metylotrimetoksyilanu i fenylotrimetoksyilanu otrzymali porowate powłoki krzemionkowe na szklanym podłożu, wykazujące kąt zwilżania wodą 164° [111].

W dwuetapowej modyfikacji powierzchni, najpierw nakłada się warstwę krzemionki, a następnie powłokę hybrydową. Grupy $-OH$ obecne na powierzchni krzemionki wykorzystuje się do przyłączania określonych grup funkcyjnych [108]. Mahadik i in. wykorzystali proces dwuetapowej modyfikacji do otrzymania superhydrofobowych powłok na szkłe. Pierwszym etapem było zanurzenie podłoża w zolu przygotowanym z metylotrimetoksyilanu, metanolu, wody i NH_4OH , a następnie, po obróbce cieplnej, funkcjonalizacja powstałej powłoki 10% roztworem trimetylochlorosilanu w heksanie [112].

Powłoki wielowarstwowe, jak sama nazwa wskazuje, otrzymuje się poprzez utworzenie wielu warstw w celu modyfikacji morfologii powierzchni, zwiększając jej chropowatość [108]. Ye i wsp. otrzymali trójwarstwowe powłoki antyrefleksyjne, zanurzając podłoże w trzech różnych zolach, przygotowanych z tetraetoksylanu i tetrabutylortotytanianu, na końcu dodatkowo modyfikując otrzymane powłoki roztworem heksametylodisilazanu [113].

Innym sposobem funkcjonalizacji powierzchni jest pokrycie jej zolem zawierającym modyfikowane nanocząstki krzemionki [108]. Li i in. użyli nanocząstek krzemionki, których powierzchnię zmodyfikowali oktadecylotrichlorosilanem [114], Pectu i wsp. użyli do tego celu metylotrietoksylanu, winylotrietoksylanu, n-oktylotrietoksylanu oraz n-oktadecylotrietoksylanu [115], a Yuan i in. przygotowali organicznie modyfikowaną krzemionkę funkcjonalizowaną polimetylohydroksiloksanem [116]. Rys. 10 przedstawia schematyczne podsumowanie otrzymywania powłok metodą jedno- i dwuetapową, a także przy wykorzystaniu modyfikowanych nanocząstek.



Rys. 10 Schematyczne podsumowanie sposobów otrzymywania powłok: a) metoda jednoetapowa, b) metoda dwuetapowa, c) metoda z wykorzystaniem funkcjonalizowanych nanocząstek [108]

Do zalet metod jedno- i dwuetapowej zalicza się m.in. łagodne warunki reakcji, krótsze czasy starzenia czy niskotemperaturową obróbkę cieplną. Oferują dobry kompromis pod względem wydajności i kosztów produkcji. Metoda wielowarstwowa

pozwała na wprowadzenie kilku różnych funkcjonalności powłoki. Użycie modyfikowanych nanocząstek krzemionki daje możliwość projektowania określonych właściwości powłoki poprzez dostosowywanie chociażby wymiarów czy składu nanocząstek [108].

1.3.4.2. Otrzymywanie funkcjonalizowanych krzemionek

Nazwa krzemionka odnosi się do dużej klasy produktów o ogólnym wzorze SiO_2 lub $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Występuje naturalnie w minerałach jak kwarc i krzemień czy w roślinach, takich jak bambus, ryż oraz jęczmień. W swojej naturalnej postaci występuje najczęściej jako faza krystaliczna. Jednak większość krzemionek w zastosowaniach chemicznych ma pochodzenie syntetyczne. Krzemionka amorficzna może przybierać różne formy: włókna, arkusze, zole, żele czy proszki, w zależności od zastosowania. Zależnie od użytej metody i konkretnych parametrów, istnieje możliwość kontroli powierzchni właściwej, objętości i wielkości porów oraz rozmiaru cząstek. Do syntetycznych krzemionek zalicza się krzemionkę koloidalną, żele krzemionkowe, krzemionkę pirogeniczną i krzemionkę strąceniową [117]. Krzemionkę można otrzymywać różnymi metodami, np. poprzez odwróconą mikroemulsję, syntezę płomieniową czy proces zol-żel. Ten ostatni jest powszechnie stosowany, ze względu na możliwość kontrolowania rozmiaru cząstek, rozkładu wielkości i morfologii, poprzez systematyczne monitorowanie parametrów reakcji [118].

Wyróżnia się dwie metody funkcjonalizacji krzemionki. Pierwsza z nich to metoda szczepienia, polegająca na modyfikacji wstępnie wytworzonego nośnika poprzez przyłączenie funkcjonalnych cząsteczek do powierzchni. Silanolowe grupy Si-OH na powierzchni krzemionki działają jako reaktywne miejsca służące do zakotwiczenia cząsteczek organicznych. Jest to czasochłonna, dwuetapowa metoda, w której najpierw trzeba zsyntetyzować materiał bazowy, a dopiero później można przyłączać na jego powierzchni wybrane grupy funkcyjne [119]. Materiały krzemionkowe mają także ograniczone stężenie powierzchniowych grup silanolowych, a co za tym idzie, ograniczony jest stopień ich funkcjonalizacji. Szczepienie można przeprowadzić w środowisku bezwodnym lub wodnym. Pierwszy przypadek prowadzi do modyfikacji mono- lub wielowarstwowej, drugi

do modyfikacji wielowarstwowej, jednakże powtarzalność tego procesu jest zwykle słaba [120].

Drugą metodą otrzymywania modyfikowanych krzemionek jest ko-kondensacja, w której materiał krzemionkowy jest przygotowywany poprzez ko-kondensację prekursora krzemionkowego i odpowiedniego organofunkcyjnego alkoksylsilanu. W tej jednoetapowej metodzie organiczna grupa funkcyjna jest bezpośrednio włączana do szkieletu krzemionkowego. Technika ta jest prostsza, gdyż pozwala na otrzymanie funkcjonalizowanych materiałów w jednym kroku, zapewnia też lepszą kontrolę nad stopniem pokrycia powierzchni grupami organicznymi, a wielkość i objętość porów zwykle nie ulegają zmianie [119]. Pierwszą pracę na ten temat opublikowali w 1993 roku van Blaaderen i Vrij, którzy otrzymali monodispersyjne cząstki krzemionki używając tetraetoksylsilanu i 3-aminopropylotrietoksylsilanu w mieszaninie wody, etanolu i amoniaku [121]. Poza wspomnianą ko-kondensacją tetraalkoksylsilanu i organosilanu, możliwa jest również samokondensacja pojedynczego organosilanu oraz ko-kondensacja dwóch lub więcej typów organosilanów. Przykładem wykorzystania procesu samokondensacji jest praca Nakamury i Ishimury, którzy opisują otrzymanie nanocząstek krzemionki używając jedynie 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanu [122]. Z kolei Jung i wsp. opisują prostą metodę syntezy dwu- lub trójfunkcyjnie organicznie modyfikowanej krzemionki (ORMOSIL). Mieszanina silanów składała się ze składnika głównego (fenylotrimetoksylsilanu, winylotrimetoksylsilanu oraz 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanu) oraz drugorzędnych składników funkcyjnych (m.in. metakryloksypropylotrimetoksylsilanu, 3-aminopropylotrimetoksylsilanu i 3-glicydoksypropylotrimetoksylsilanu). Stwierdzono, że aby uzyskać monodispersyjne, kuliste cząstki, w większości przypadków stężenie głównych monomerów silanowych, w porównaniu do tych drugorzędnych, powinno być większe niż 70% [123].

Modyfikowana krzemionka znajduje zastosowanie jako faza stacjonarna w różnych typach chromatografii, jak wysokosprawna chromatografia cieczowa czy chromatografia gazowa, jako sorbent jonów metali, w katalizie heterogenicznej i katalizie przeniesienia fazowego oraz do immobilizacji enzymów. W przemyśle modyfikowana krzemionka ma zastosowanie jako materiał wzmacniający w elastomerach, jak kauczuki naturalne i syntetyczne [124].

2. Cel pracy

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych, z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu. W badaniach skupiono się na zjawisku zwilżalności, dążąc do otrzymania powierzchni zarówno świetnie zwilżanych przez wodę, czyli hydrofilowych, jak również odpychających wodę powierzchni hydrofobowych.

Aby ułatwić realizację tego głównego zamierzenia, sformułowano także kilka szczegółowych celów badawczych:

- określenie w jaki sposób wstępne przygotowanie powierzchni ma wpływ na jej późniejsze właściwości,
- zbadanie różnych sposobów nanoszenia powłok na powierzchnię,
- ustalenie wpływu użytego związku krzemoorganicznego, w tym jego struktury oraz rodzaju grupy funkcyjnej, na właściwości powłoki,
- poznanie roli morfologii powierzchni w procesie otrzymywania powłok o różnej zwilżalności,
- porównanie właściwości powierzchni modyfikowanych powłokami z zastosowaniem krzemionek, do tych bez ich udziału.

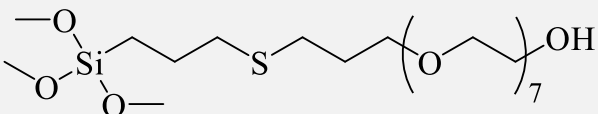
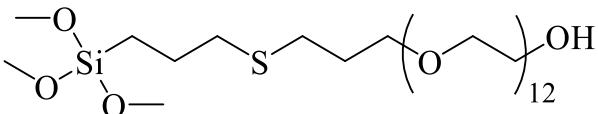
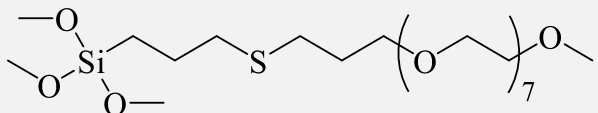
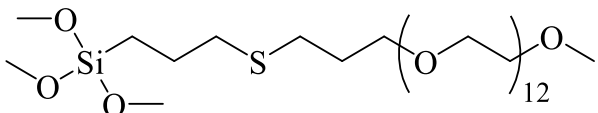
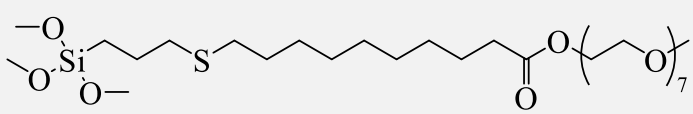
Otrzymane powłoki zostaną scharakteryzowane nie tylko pod kątem określenia ich właściwości zwilżających, ale również pod względem posiadania przez nie cech mogących znajdować praktyczne zastosowanie, jak właściwości przeciwmgielne czy odporność na gwałtowne zmiany temperatury. Z kolei modyfikowane krzemionki, które posłużyły do zwiększenia chropowatości powierzchni, zostaną poddane analizie wielkości cząstek, ich powierzchni właściwej oraz badaniu rozkładu i objętości porów.

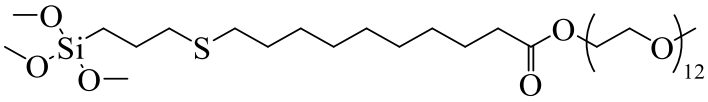
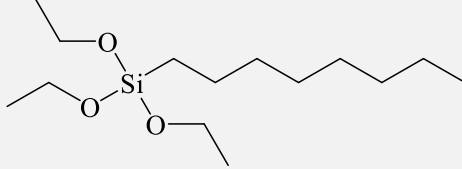
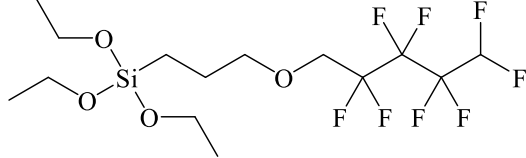
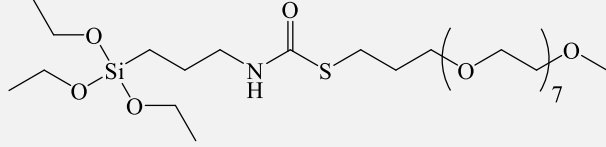
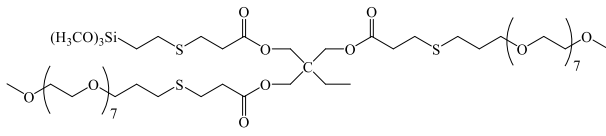
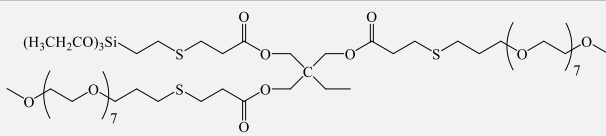
3. Część doświadczalna

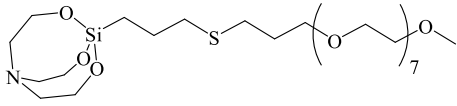
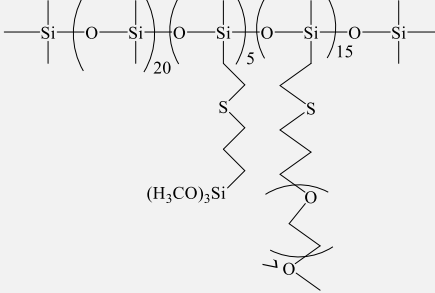
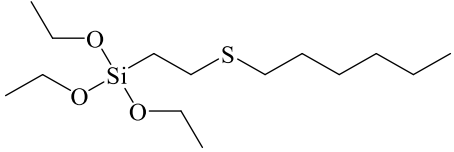
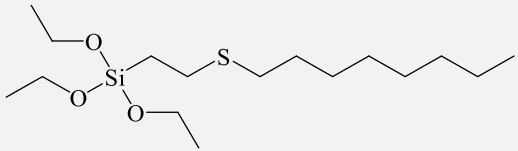
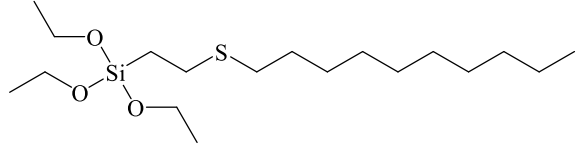
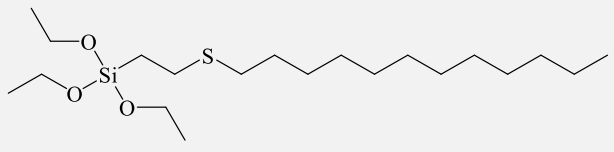
3.1. Spis stosowanych odczynników

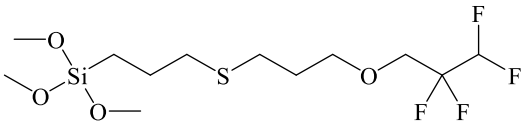
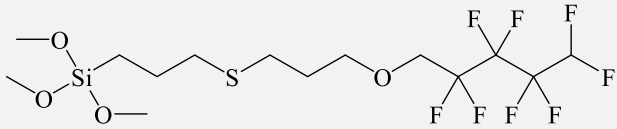
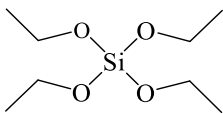
3.1.1. Związki krzemorganiczne

Tabela 2 Spis stosowanych związków krzemorganicznych

Symbol	Wzór strukturalny i nazwa	Producent
Z1	 <p>3-(hydroksoy(polietylenoksoy)tiopropylo)- trimetoksoytilan (EO 7)</p>	PPNT
Z2	 <p>3-(hydroksoy(polietylenoksoy)tiopropylo)- trimetoksoytilan (EO 12)</p>	PPNT
Z3	 <p>3-(metoksoy(polietylenoksoy)tiopropylo)- trimetoksoytilan (EO 7)</p>	PPNT
Z4	 <p>3-(metoksoy(polietylenoksoy)tiopropylo)- trimetoksoytilan (EO 12)</p>	PPNT
Z5	 <p>3-((metoksoy(polietylenoksoy)dekaniano)tiopropylo)- trimetoksoytilan (EO 7)</p>	PPNT

<p>Z6</p>	 <p>3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniano)tiopropyl)- trimetoksysilan (EO 12)</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z7</p>	 <p>n-oktylotrietoksysilan</p>	<p>Unisil</p>
<p>Z8</p>	 <p>3-(oktafluoropentyloksy)propylotrietoksysilan</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z9</p>	 <p>(3-(S-propylo(metoksy(polietylenoksy)))karbamotio)- propylotrietoksysilan (EO 7)</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z10</p>	 <p>Produkt reakcji tetrakis(3-merkaptopropionianu) pentaerytrytolu z polieterem allilowym (EO 7) i winylotrimetoksysilanem</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z11</p>	 <p>Produkt reakcji tetrakis(3-merkaptopropionianu) pentaerytrytolu z polieterem allilowym (EO 7) i winylotrietoksysilanem</p>	<p>PPNT</p>

<p>Z12</p>	 <p>3-(metoksy(polietylenoksy)tiopropylo)silatran (EO 7)</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z13</p>	 <p>ko(dimetylo)((2-metoksy(polietylenoksy)propylo)-tioetylo, metylo)(2-(trimetoksysililopropylo)tioetylo, metylo)polisiloksan</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z14</p>	 <p>(2-hektylotio)etylotrietoksysilan</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z15</p>	 <p>(2-oktylotio)etylotrietoksysilan</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z16</p>	 <p>(2-decylotio)etylotrietoksysilan</p>	<p>PPNT</p>
<p>Z17</p>	 <p>(2-dodecylotio)etylotrietoksysilan</p>	<p>PPNT</p>

Z18	 <p>3-((tetrafluoropropoksypropylo)tiopropylo)- trimetoksysilan</p>	PPNT
Z19	 <p>3-((oktafluoropentyloksipropylo)tiopropylo)- trimetoksysilan</p>	PPNT
TEOS	 <p>tetraetoksysilan</p>	Unisil

3.1.2. Pozostałe odczynniki

Tabela 3 Spis pozostałych odczynników stosowanych w badaniach

Nazwa	Wzór	Stężenie/Czystość	Producent
Alkohol etylowy bezwodny	C ₂ H ₅ OH	99,8%	POCH
Alkohol etylowy	C ₂ H ₅ OH	96%	Chempur
Alkohol metylowy	CH ₃ OH	99,8%	Chempur
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	99,5%	Chempur
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	99,5%	Chempur
Aceton	CH ₃ COCH ₃	99,5%	POCH
Amoniak roztwór	NH ₃ · H ₂ O	25%	POCH
Kwas chlorowodorowy	HCl	35-38%	Chempur
Krzemionka AEROSIL 130 V	SiO ₂	99,8%	Evonik Industries
Krzemionka AEROSIL 300	SiO ₂	99,8%	Evonik Industries

Mikroskopowe płytki szklane o wymiarach 25,4 x 76,2 mm i grubości 1-1,2 mm zakupiono w firmie Bionovo.

3.2. Techniki analityczne stosowane podczas badań

3.2.1. Spektroskopia FT-IR

Spektroskopia FT-IR została zastosowana w celu potwierdzenia skutecznej modyfikacji powierzchni szkła oraz funkcjonalizacji krzemionek. Widma spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera zostały wykonane przy pomocy spektrometru Bruker, model Tensor 27, wyposażonego w diamentową jednostkę ATR Golden Gate firmy SPECAC. W przypadku każdego widma rejestrowano 16 skanów o rozdzielczości 2 cm^{-1} .

3.2.2. Spektroskopia UV-VIS

Widma spektroskopii UV-VIS zostały wykonane w celu oceny przejrzystości optycznej uzyskanych powłok hydrofilowych po nałożeniu ich na powierzchnię szkła, a także po poddaniu ich działaniu pary wodnej i niskiej temperatury (-20°C). Przepuszczalność światła widzialnego została zmierzona przy użyciu spektrofotometru UV-VIS, model Jenway 6715, w zakresie długości fal od 400 do 700 nm.

3.2.3. Pomiar kątów zwilżania

W celu oceny właściwości zwilżających powierzchni, wykonano pomiary statycznego kąta zwilżania. Wykorzystano do tego celu aparat firmy Krüss GmbH, model DSA 100 Expert, wyposażony w sterowany oprogramowaniem (DAS4 2.0): stół pomiarowy (pozycja w osiach x, y i z), automatyczną, czterokanałową jednostkę dozującą i kamerę o rozdzielczości 780×580 pikseli, z regulowaną ostrością, kontrastem, czasem ekspozycji i natężeniem oświetlenia. Wartości kątów zwilżania wodą są średnią arytmetyczną pomiarów dla 5 kropli o objętości $5\ \mu\text{l}$. Kąty zwilżania dla każdej kropli zostały wyznaczone jako średnia z 10 pomiarów (5 pomiarów na sekundę przez 2 s), wykonanych 3 s po ich osadzeniu na powierzchni badanej próbki.

3.2.4. Pomiar wielkości cząstek

Do pomiaru wielkości cząstek krzemionki wykorzystano urządzenie Mastersizer 3000 firmy Malvern Instruments z układem dyspersji mokrej Hydro EV. Pomiar w tym aparacie opiera się na zasadzie dyfrakcji laserowej i interferencji zawiesiny próbki w wodzie lub rozpuszczalniku organicznym. Jako wynik uzyskuje się krzywą dystrybucji objętości cząstek [%] w funkcji ich średnicy. Zastosowano zakres pomiarowy średnicy cząstek od 0,1 μm do 1 mm. Próbkę do badań przygotowano poprzez mieszanie na mieszadle magnetycznym zawiesiny 1 g krzemionki w 50 ml metanolu przez godzinę, a następnie jej sonifikację w łaźni ultradźwiękowej przez następne 60 min.

3.2.5. Pomiar powierzchni właściwej, rozkładu i objętości porów

Charakterystykę powierzchni właściwej i porowatości krzemionek wykonano przy użyciu analizatora ASAP 2010 firmy Micrometrics, służącego do pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Badane próbki aktywowano wcześniej w temperaturze 90°C. Powierzchnię BET (Brunauera-Emmeta-Tallera) otrzymanych krzemionek wyznaczono metodą adsorpcji N₂ w temperaturze 77 K. Metoda Barretta-Joynera-Halendy (BJH) do oznaczania izotermy desorpcji została wykorzystana do określenia całkowitej objętości i średniej średnicy porów.

3.2.6. Badanie chropowatości powierzchni

Do oceny chropowatości powierzchni wykorzystano mikroskop konfokalny materiałowy LEXT OLS4100 firmy Olympus, umożliwiający obrazowanie powierzchni 3D oraz wykonanie pomiarów chropowatości. Wyposażony jest w laser półprzewodnikowy emitujący światło o długości fali 405 nm, a możliwy zakres powiększeń wynosi od 108x do 17280x. Do obrazowania powierzchni badanych próbek użyto obiektywu o powiększeniu 10x. Zmierzoną chropowatość wyraża się parametrem Sq, oznaczającym średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia.

3.3. Metodyka prowadzenia prac badawczych

3.3.1. Powłoki o właściwościach hydrofilowych

3.3.1.1. Przygotowanie roztworów o właściwościach hydrofilowych

Preparatykę przygotowania roztworów do modyfikacji powierzchni opracowano na podstawie publikacji Budunolgu i wsp. [125]. W kolbie jednoszyjnej umieszczono 7 mmola związku krzemoorganicznego, 9,74 ml metanolu oraz 0,5 ml roztworu kwasu octowego o stężeniu 1 mmola. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez 30 minut i pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do mieszaniny dodano 0,61 ml wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 11,2 mola, mieszano 15 minut i pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie otrzymane preparaty rozcieńczono 10 ml metanolu i mieszano 15 minut.

3.3.1.2. Nanoszenie powłok na powierzchnię szkła

Sprawdzono różne metody nanoszenia powłok na powierzchnię szkła w celu wybrania tej najbardziej optymalnej. Przygotowane preparaty o właściwościach hydrofilowych nakładano na oczyszczone szklane płytki, poprzez dwudziestokrotne przetarcie ich powierzchni ręcznikiem papierowym, nasączonym 0,5 ml otrzymanego roztworu, a następnie pozostawiono do wyschnięcia przez noc.

3.3.1.3. Badanie właściwości przeciwmgielnych

W celu sprawdzenia posiadania właściwości przeciwmgielnych przez przygotowane powłoki, każdą ze zmodyfikowanych płytek umieszczono razem z próbką odniesienia (niemodyfikowaną płytką) na zlewce zawierającej gorącą (80°C) wodę, 1,5 cm od jej powierzchni. Próbkę były poddane działaniu pary wodnej przez 15 sekund, a następnie sfotografowane. Ten test został przeprowadzony zarówno na płytkach przechowywanych w temperaturze pokojowej, jak również na próbkach umieszczonych na godzinę w lodówce (3°C) i zamrażarce (-20°C).

3.3.1.4. Badanie przezroczystości optycznej powłok

W celu oceny przejrzystości optycznej otrzymanych powłok, poddano je badaniu spektrofotometrem UV-VIS. Rejestrowano przepuszczalność światła w zakresie 400-700 nm. Sprawdzono również transparentność powłok poddanych działaniu pary wodnej i niskiej temperatury. W pierwszym przypadku, przepuszczalność światła zmierzono bezpośrednio po umieszczeniu próbki nad powierzchnią gorącej (80°C) wody przez 15 sekund. W tym drugim badaniu, próbkę przechowywano przez 30 min w temp. -20°C, a następnie bezpośrednio po wyjęciu jej z zamrażarki, zmierzono przepuszczalność światła. Badanie przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze 22°C, przy wilgotności względnej powietrza 38%.

3.3.1.5. Badanie stabilności właściwości otrzymanych preparatów

Przygotowane roztwory zol-żel były przechowywane w warunkach laboratoryjnych (~22°C i 35-45% wilgotności względnej powietrza) przez 31 dni, w celu sprawdzenia stabilności właściwości hydrofilowych i przeciwmgielnych. Z tych preparatów zostały nałożone powłoki po 3, 5, 10, 20 oraz 31 dniach przechowywania, po czym zmierzono ich kąty zwilżania wodą oraz przeprowadzono testy właściwości przeciwmgielnych.

3.3.1.6. Badanie stabilności właściwości otrzymanych powłok

W celu uzyskania informacji o stabilności właściwości otrzymanych powłok, przechowywano je w warunkach laboratoryjnych (~22°C i 35-45% wilgotności względnej powietrza) przez 31 dni. Po tym czasie ponownie zmierzono ich kąty zwilżania wodą. W celu zbadania odporności na wysokie i niskie temperatury, próbki przechowywane wcześniej przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych, zostały umieszczone w suszarce w temperaturze 60°C i zamrażarce (-20°C) na 21 dni. Wartości kątów zwilżania wodą zostały zmierzone po 1, 14 i 21 dniach przechowywania próbek w wyżej wymienionych warunkach. Stabilność właściwości przeciwmgielnych uzyskanych powłok zbadano, przeprowadzając ponownie testy przeciwmgielne po 2 miesiącach przechowywania próbek w warunkach laboratoryjnych (~22°C i 35-45% wilgotności względnej powietrza).

3.3.2. Modyfikowane krzemionki

3.3.2.1. Otrzymywanie modyfikowanych krzemionek

Sposób otrzymywania modyfikowanych krzemionek opracowano na podstawie publikacji Changa i in. [126]. W trój szyjnej kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 50 ml 99,8% etanolu, 3 ml 25% wodnego roztworu amoniaku i mieszano przez 30 min w temperaturze 50°C. Po tym czasie wkroplono 3 ml tetraetoksy silanu i ogrzewano 2 godziny w 50°C. Następnie dodano organofunkcyjny silan w odpowiednim stężeniu (od 0,03% do 2%) i mieszano kolejne 2 godziny w tej samej temperaturze. Wytrąconą w ten sposób modyfikowaną krzemionkę nałożono na płytki szklane, poprzez zanurzenie ich w otrzymanej dyspersji i poddanie działaniu ultradźwięków przez 15 minut. Przygotowane powłoki suszono na powietrzu przez noc, po czym zmierzono ich kąty zwilżania wodą. Pozostałe po modyfikacji szkła zawiesiny krzemionek odparowano na wyparce rotacyjnej (temp. 50°C, ciśnienie 60 mbar), a następnie suszono przez 24 godziny w suszarce próżniowej (temp. 40°C, ciśnienie 250 mbar).

3.3.2.2. Modyfikacja krzemionek dostępnych handlowo

Proces modyfikacji dostępnych handlowo krzemionek AEROSIL 130 V i AEROSIL 300 został opracowany na podstawie preparatyki opisanej w publikacji Díaz-Rodríguez i in. [127]. W kolbie jednoszyjnej umieszczono 40 ml acetonu, 0,25 ml wody destylowanej oraz organofunkcyjny silan, w ilości od 0,03 ml do 1 ml i całość mieszano 20 minut. Po tym czasie dodano 0,5 g odpowiedniej krzemionki AEROSIL i dalej mieszano przez 2 godziny. Następnie zawiesinę umieszczono na 20 minut w myjce ultradźwiękowej, po czym kontynuowano mieszanie przez kolejne 2 godziny. Tak przygotowane krzemionki nakładano na szklane płytki, poprzez zanurzenie ich w powstałej dyspersji i poddanie działaniu ultradźwięków przez 15 minut. Powstałe powłoki suszono na powietrzu przez noc, po czym zmierzono ich kąty zwilżania wodą. Pozostałe po nałożeniu powłok zawiesiny odparowano na wyparce rotacyjnej (temp. 50°C, ciśnienie 340 mbar), a otrzymane krzemionki suszono przez 24 h w suszarce próżniowej (temp. 40°C, ciśnienie 250 mbar).

3.3.2.3. Preparatyka nanoszenia powłok z użyciem niemodyfikowanych, komercyjnych krzemionek

Dostępne handlowo krzemionki AEROSIL 130 V i AEROSIL 300 nakładano na płytki szklane korzystając z procedury opisanej w publikacji Maciejewski i in [67]. 2,5 g tetraetoksyilanu, 10 g 96% etanolu, 7,5 g wody destylowanej i 7,5 g 25% wodnego roztworu amoniaku mieszano w kolbie jednoszyjnej przez 3 godziny. Po tym czasie do 2,5 g przygotowanego zolu dodano 0,6 g odpowiedniej krzemionki AEROSIL oraz 46,9 g etanolu i całość mieszano przez 30 minut. Powłoki nakładano na szklane płytki poprzez zanurzenie ich w przygotowanej zawieszynie krzemionki i poddanie działaniu ultradźwięków przez 15 minut, a następnie suszono przez godzinę w 120°C.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Badania optymalizacyjne sposobów nakładania powłok

Aby otrzymać materiały o określonej zwilżalności, niezbędne było poznanie czynników, które mogą wpływać na właściwości i jakość otrzymywanej powłoki. W tym celu ocenie poddano szereg parametrów, takich jak sposób oczyszczania powierzchni szkła czy metoda nanoszenia powłoki, a także zbadano wpływ różnych warunków powlekania zanurzeniowego na właściwości otrzymywanej powierzchni.

4.1.1. Sposoby mycia powierzchni szkła

Wybrano kilka sposobów oczyszczania powierzchni szkła, korzystając z wcześniejszego opracowania [1]. Przygotowano szereg roztworów myjących: kwas chlorowodorowy i nadtlenek wodoru w stosunku 3 : 1, 10% wodny roztwór wodorotlenku sodu, 10% wodny roztwór amoniaku oraz mieszaninę kwasu chlorowodorowego i metanolu w stosunku 1 : 1. We wszystkich tych mieszaninach umieszczono szklane płytki mikroskopowe na 30 minut, po czym przemyto je wodą destylowaną i suszono na powietrzu. Kolejnym sposobem było oczyszczanie płytek w myjce ultradźwiękowej. W tym celu płytkę szklaną umieszczono w 3% wodnym roztworze płynu do mycia szkła Trilux, poddano działaniu ultradźwięków przez 15 minut, po czym przemyto wodą destylowaną. Następnie szkło umieszczono w acetonie i traktowano ultradźwiękami przez kolejne 15 min. Płytkę przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu. Wyniki kątów zwilżania umytych płytek przedstawia tabela 4. Dla porównania zmierzono również kąt zwilżania płytki nieoczyszczonej.

Tabela 4 Wyniki kątów zwilżania szklanych płytek umytych różnymi sposobami

Sposób mycia	Kąt zwilżania [°]
HCl + H₂O₂ 3 : 1	32,6 ± 5,5
10% NaOH	19,5 ± 1,2
10% NH₄OH	27,8 ± 2,4
HCl + CH₃OH 1 : 1	39,2 ± 1,3
Płyn do szkła + aceton	28,7 ± 1,9
Płytką nieoczyszczoną	28,5 ± 2,0

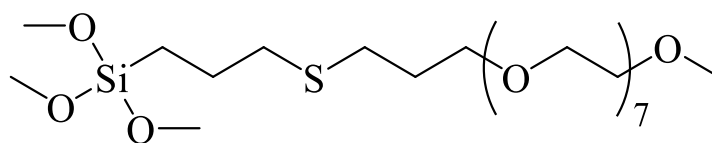
W przypadku płytek umytych w roztworach zasadowych, nastąpił spadek kątów zwilżania w porównaniu do płytki nieoczyszczonej. O ile w przypadku roztworu amoniaku spadek ten jest niewielki, to w przypadku roztworu NaOH był on znaczący i wynosił 9°. Umycie szkła płynem i acetonem skutkowało właściwie brakiem różnic w wartościach kątów zwilżania. Zastosowanie roztworów kwasów spowodowało wzrost kątów zwilżania w porównaniu do płytki nieoczyszczonej. Wzrost ten był najbardziej widoczny w przypadku roztworu HCl i CH₃OH i wynosił ponad 10°.

4.1.2. Wpływ sposobu oczyszczania szkła na właściwości nakładanej powłoki

W celu określenia wpływu sposobu oczyszczania szkła na właściwości zwilżające nakładanej powłoki, na szklane płytki umyte różnymi sposobami naniesiono roztwory związków, zarówno o właściwościach hydrofilowych, jak i hydrofobowych, a następnie zbadano kąty zwilżania otrzymanych powłok i określono czy sposób oczyszczenia szkła miał wpływ na zwilżalność powierzchni.

1) związki o charakterze hydrofilowym

Roztwór zol-żel zawierający 7 mmoli hydrofilowego związku Z3 (rys. 11), przygotowany wg preparatyki otrzymywania powłok hydrofilowych opisanej w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.1.1.), naniesiono na powierzchnie szkła umyte trzema sposobami: płynem do mycia szkła i acetonem, roztworem HCl i CH₃OH oraz roztworem 10% NH₄OH.



Rys. 11 Wzór strukturalny związku hydrofilowego Z3

Powłoki przygotowano metodą powlekania zanurzeniowego, stosując następujące parametry: czas powlekania 30 s, prędkość zanurzania i wyciągania podłoża z roztworu: 150 mm/min. Wyniki tego eksperymentu przedstawia tabela 5.

Tabela 5 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających związek Z3, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami

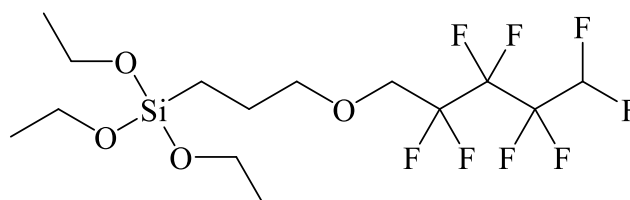
Sposób mycia	Kąt zwilżania [°]
Płyn do szkła + aceton	20,7 ± 10,7
HCl + CH ₃ OH 1 : 1	9,0 ± 1,8
10% NH ₄ OH	10,3 ± 1,0

Najniższy kąt zwilżania osiągnięto dla powłoki naniesionej na szkło umyte w roztworze kwasu chlorowodorowego w metanolu. Warto zauważyć, że czyste szkło, bez modyfikacji, umyte tym sposobem dało najwyższy kąt zwilżania spośród wszystkich sposobów mycia. Wydaje się więc, że początkowo wyższy kąta zwilżania, tj. bezpośrednio po myciu, nie wpływa negatywnie na kąt zwilżania naniesionej na powierzchnię powłoki. Nieco wyższym kątem zwilżania, powyżej 10°, charakteryzowała się powłoka naniesiona na szkło umyte w 10% roztworze NH₄OH. Zmodyfikowana powierzchnia szkła umyta płynem i acetonem wykazywała kąt zwilżania wyższy o ponad 10°, od funkcjonalizowanych próbek umytych w kwasie i zasadzie.

2) związki o charakterze hydrofobowym

Podobny eksperyment przeprowadzono w celu sprawdzenia, jakie kąty zwilżania osiągną powłoki na powierzchniach umytych różnymi sposobami, korzystając ze związków o potencjalnych właściwościach hydrofobowych. W tym celu na płytki umyte analogicznymi sposobami, jak te opisane w przypadku związków

hydrofilowych, nałożono 5% roztwór związku Z8 (rys.12) w izopropanolu, korzystając z metody powlekania zanurzeniowego (czas: 15 min, prędkość: 10 mm/min). Po modyfikacji, powłoki zostały poddane działaniu temperatury 150°C przez 3 h, przemyte izopropanolem oraz acetonem i suszone w 75°C przez godzinę. Wyniki kątów zwilżania zebrano w tabeli 6.



Rys. 12 Wzór strukturalny związku Z8

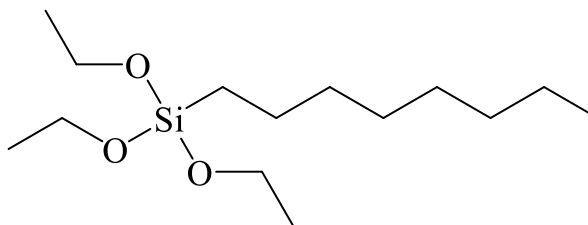
Tabela 6 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających związek Z8, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami

Sposób mycia	Kąt zwilżania [°]
Płyn do szkła + aceton	88,1 ± 1,0
HCl + CH ₃ OH 1 : 1	90,8 ± 1,7
10% NH ₄ OH	81,3 ± 1,8

Tak jak w przypadku powłoki hydrofilowej, tak i w tym eksperymencie, najlepszy wynik kąta zwilżania wodą uzyskano dla powłoki naniesionej na powierzchnię umytą w roztworze kwasu chlorowodorowego w metanolu. Udało się uzyskać powłokę hydrofobową, z kątem zwilżania powyżej 90°. Jednakże tym razem to w przypadku powierzchni umytej 10% roztworem NH₄OH uzyskano najniższy kąt zwilżania spośród wszystkich trzech próbek. W porównaniu do szkła umytego kwasem był on niższy o 9,5°. Powłoka naniesiona na szkło umyte w płynie i acetonie charakteryzowała się podobnym, choć niższym o niecałe 3°, kątem zwilżania od powłoki na powierzchni umytej kwasem. W przypadku tego eksperymentu, ponownie to szkło umyte w roztworze HCl pozwoliło na osiągnięcie najlepszego wyniku kąta zwilżania wodą.

Następne powłoki hydrofobowe przygotowano z użyciem n-oktylotrietoksylanu (Z7), którego wzór strukturalny przedstawia rys. 13. Roztwór zol-żel sporządzono

analogicznie jak w przypadku związków hydrofilowych, używając 7 mmoli silanu, a jako rozpuszczalnik stosując izopropanol (w stosunku molowym silan : rozpuszczalnik 1 : 35).



Rys. 13 Wzór strukturalny n-oktylotrietoksylanu

Powłoki przygotowano na szkłe umytej w roztworze kwasu chlorowodorowego w metanolu, roztworze HCl i H₂O₂ w stosunku 3 : 1 oraz 10% roztworze NaOH. Płytki zanurzano w przygotowanym roztworze zol-żel z prędkością 150 mm/min przez 30 s. Wyniki kątów zwilżania przedstawia tabela 7.

Tabela 7 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających n-oktylotrietoksylan, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami

Sposób mycia	Kąt zwilżania [°]
HCl + CH ₃ OH 1 : 1	91,2 ± 8,4
HCl + H ₂ O ₂ 3 : 1	87,7 ± 7,3
10% NaOH	83,6 ± 1,6

Tutaj również najwyższy wynik kąta zwilżania wodą osiągnięto dla powłoki otrzymanej na powierzchni umytej w mieszaninie HCl i CH₃OH. Niższym o 3,5° kątem zwilżania charakteryzowała się modyfikowana powierzchnia umyta w roztworze HCl i H₂O₂, a najniższy kąt zwilżania spośród tych trzech próbek osiągnięto dla powłoki otrzymanej na płycie szklanej umytej w 10% roztworze NaOH. We wszystkich przeprowadzonych badaniach, niezależnie czy była to powłoka hydrofilowa czy hydrofobowa, najlepsze wyniki kątów zwilżania osiągnano na powierzchniach szklanych umytych w roztworze kwasu chlorowodorowego w metanolu i to właśnie ten sposób wybrano do oczyszczania szklanych płytek w dalszych badaniach.

4.1.3. Badanie wpływu warunków powlekania zanurzeniowego na właściwości powłoki

5% roztwór n-oktylotrietoksylanu w izopropanolu nałożono za pomocą powlekacza zanurzeniowego na oczyszczone płytki szklane, sprawdzając różne parametry procesu powlekania zanurzeniowego. Badaniu poddano czas zanurzenia próbki w roztworze, prędkość jej zanurzania i wyciągania z roztworu oraz liczbę powtórzeń zanurzania. Dla porównania, zmodyfikowano także płytkę szklaną poprzez proste włożenie jej i wyciągnięcie z roztworu, bez żadnych konkretnych parametrów. Wyniki kątów zwilżania uzyskanych powłok przedstawia tabela 8.

Tabela 8 Wyniki kątów zwilżania powłok otrzymanych w różnych warunkach powlekania zanurzeniowego

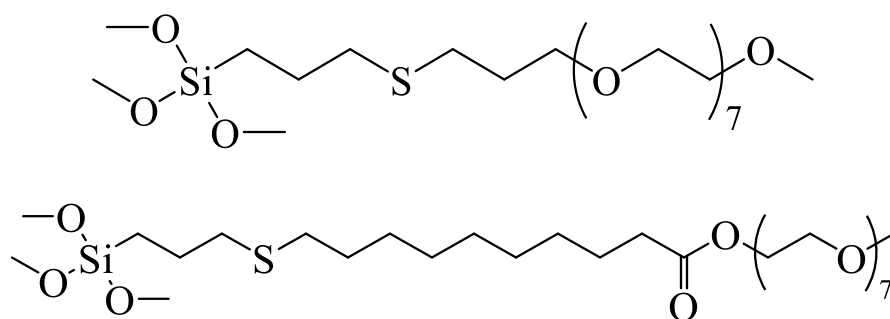
Parametry powlekania zanurzeniowego			Kąt zwilżania [°]
Czas [min]	Liczba powtórzeń	Prędkość [mm/min]	
5	1	10 mm/min	84,7 ± 2,4
5	2	10 mm/min	86,6 ± 1,0
5	3	10 mm/min	86,2 ± 1,9
15	1	10 mm/min	88,9 ± 1,3
30	1	10 mm/min	86,2 ± 1,9
0,5	1	150 mm/min,	85,9 ± 2,3
0,5	3	150 mm/min,	85,9 ± 0,9
0,5	1	10 mm/min,	85,1 ± 2,1
włożona/wyjęta	1	-	87,0 ± 0,7

Porównując wyniki kątów zwilżania uzyskanych powłok możemy zauważyć, że różnice w kątach zwilżania dla różnych warunków procesu powlekania zanurzeniowego są niewielkie. Najwyższy wynik kąta zwilżania osiągnęła powierzchnia modyfikowana w roztworze przez 15 minut. Warto zauważyć, że próbka zmodyfikowana nie poprzez użycie powlekacza zanurzeniowego, a poprzez proste zanurzenie i wyjęcie próbki z roztworu, osiągnęła drugi najwyższy kąt zwilżania, z niewielkim błędem pomiarowym. Porównując wyniki uzyskane dla powłok otrzymanych z użyciem powlekacza zanurzeniowego, trudno wybrać

konkretne warunki procesu, które za każdym razem pozwoliłyby na otrzymanie najwyższych wartości kątów zwilżania. Dlatego parametry procesu powlekania zanurzeniowego należy wybierać indywidualnie do każdej nakładanej powłoki.

4.1.4. Wybór metody nanoszenia hydrofilowych powłok na szkło

W celu wybrania najlepszej metody otrzymywania powłok o właściwościach hydrofilowych, związki o wzorach przedstawionych na rys. 14 wykorzystano w procesie zol-żel opisanym w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.1.1.) do przygotowania powłok na szklanych płytkach.



Rys. 14 Wzory strukturalne związków hydrofilowych Z3 (góra) i Z5 (dół)

W tym celu wykorzystano metodę powlekania zanurzeniowego i zbadano wpływ takich parametrów, jak czas modyfikacji oraz prędkość zanurzania i wyciągania płytki z roztworu, na właściwości powierzchni. Sprawdzone również, jak temperatura może wpływać na zwilżalność powłoki, umieszczając próbki w suszarce na 3 h w temperaturze 150°C, następnie przemywając metanolem i susząc kolejną godzinę w 75°C. Wyniki kątów zwilżania wodą uzyskanych powłok zebrano w tabeli 9.

Tabela 9 Wyniki kątów zwilżania powłok hydrofilowych naniesionych różnymi sposobami

Sposób nakładania powłoki			Kąt zwilżania [°]	
Czas	Prędkość	Obróbka termiczna	Z3	Z5
30 s	150 mm/min	Nie	12,5 ± 4,5	22,1 ± 5,6
30 s	150 mm/min	Tak	34,1 ± 5,8	58,1 ± 2,2
30 s	10 mm/min	Nie	10,8 ± 1,5	25,4 ± 8,3
30 s	10 mm/min	Tak	55,5 ± 4,9	60,2 ± 2,5
15 min	150 mm/min	Nie	17,9 ± 5,6	30,7 ± 10,8
15 min	150 mm/min	Tak	32,9 ± 12,3	56,5 ± 0,5
15 min	10 mm/min	Nie	14,0 ± 6,5	35,8 ± 7,0
15 min	10 mm/min	Tak	41,5 ± 7,1	58,5 ± 2,2

Wszystkie otrzymane powłoki miały charakter hydrofilowy, tzn. wykazywały kąt zwilżania poniżej 90°. We wszystkich przypadkach, niezależnie od czasu modyfikacji, prędkości zanurzania i wyciągania próbki z roztworu czy obróbki termicznej lub jej braku, powłoki na bazie związku Z5 posiadały wyższe kąty zwilżania wodą od próbek z użyciem związku Z3. Powodem tego może być posiadanie przez silan Z5 dłuższego, niż w przypadku związku Z3, łańcucha alkilowego, znanego ze swoich hydrofobowych właściwości. We wszystkich przypadkach, niezależnie od użytego związku, obróbka termiczna, przemywanie i późniejsze suszenie, wpływają negatywnie na właściwości zwilżające powierzchni. W większości przypadków, wyższa prędkość zanurzania i wyciągania próbki z roztworu skutkuje niższymi kątami zwilżania. Jedynie w przypadku niepoddanych obróbce termicznej próbek ze związkiem Z3, mniejsza prędkość daje nieco niższe wyniki kątów zwilżania, ale różnice w tych przypadkach są niewielkie (1,7° dla czasu modyfikacji 30 s i 3,9° dla 15 min). We wszystkich przypadkach próbek suszonych tylko w temperaturze pokojowej, krótszy czas modyfikacji prowadził do osiągnięcia niższych kątów zwilżania wodą. Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku powłok poddanych obróbce termicznej – przebywanie powierzchni szkła w roztworze modyfikującym przez 15 minut dało lepsze rezultaty niż 30 sekundowa modyfikacja. Różnice te nie były duże (mniej niż 2°), wyjątek stanowi

powłoka ze związkami Z3, nanoszona z prędkością 10 mm/min (14°). Kierując się kryterium najniższych kątów zwilżania wydaje się, że najlepszym sposobem nanoszenia powłok hydrofilowych jest ich modyfikacja przez 30 sekund, bez obróbki termicznej. Jeżeli chodzi o prędkość zanurzania i wyciągnięcia próbki z roztworu, dla powłoki ze związkami Z3 korzystniejsza była mniejsza prędkość, dla związku Z5 większa, ale z powodu niewielkich różnic w kątach zwilżania, można by przyjąć pewną dowolność w wyborze w tym aspekcie. Jednakże, pomimo że wyniki kątów zwilżania były zadowalające, to w wyglądzie powłok można było dostrzec gołym okiem, że powierzchnia szkła nie została nimi równomiernie pokryta. Wypróbowano więc bardzo prosty sposób nanoszenia powłoki – poprzez przetarcie powierzchni ręcznikiem papierowym. W tym celu płytki szklane najpierw oczyszczono z zabrudzeń, poprzez przetarcie ich ręcznikiem papierowym nasączonym acetonem lub umyto w mieszaninie HCl i MeOH wg opisanej wcześniej procedury. Następnie na powierzchnię naniesiono powłokę, poprzez przetarcie płytki szklanej, nasączonym 0,5 ml preparatu zol-żel ze związkami Z3, ręcznikiem papierowym, 5 lub 20 razy. Wyniki tego eksperymentu przedstawia tabela 10.

Tabela 10 Wyniki kątów zwilżania powłok naniesionych ręcznikiem papierowym

Sposób mycia	Liczba przetarć	Kąt zwilżania [°]
Aceton	5	13,4 ± 2,78
Aceton	20	11,2 ± 0,91
HCl + MeOH 1 : 1	20	6,8 ± 1,0

Wszystkie trzy powłoki charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami zwilżającymi. Porównując płytki oczyszczone acetonem, niższy kąt zwilżania osiągnęła próbka przetarta ręcznikiem papierowym dwudziestokrotnie. Wynik ten charakteryzował się też mniejszym błędem pomiarowym. Dlatego płytkę umytą w mieszaninie HCl i CH₃OH zmodyfikowano przecierając ją nasączonym roztworem ręcznikiem papierowym 20 razy. Wynik kąta zwilżania wodą był zdecydowanie najniższy spośród wszystkich otrzymanych próbek, zarówno tych modyfikowanych przy użyciu powlekacza zanurzeniowego, jak i ręcznika papierowego. Co najważniejsze, taki sposób funkcjonalizacji pozwolił na osiągnięcie jednolitej powłoki na powierzchni szkła. Dlatego do otrzymywania powłok hydrofilowych,

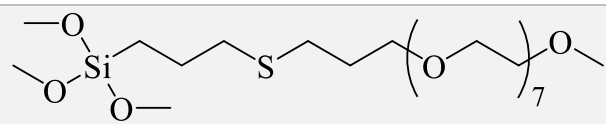
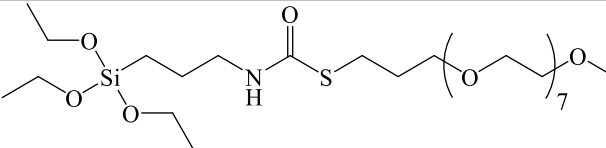
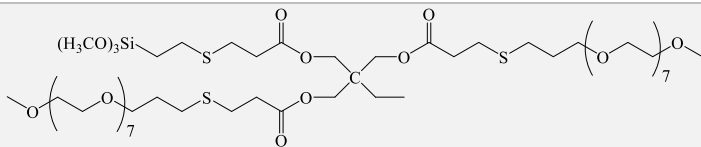
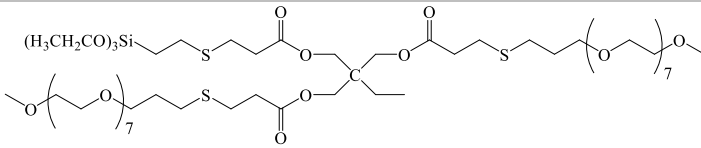
które będą opisane w dalszej części niniejszej pracy, zastosowano metodę nanoszenia roztworów modyfikujących za pomocą ręcznika papierowego, oczyszczając uprzednio powierzchnię szkła w mieszaninie HCl i CH₃OH.

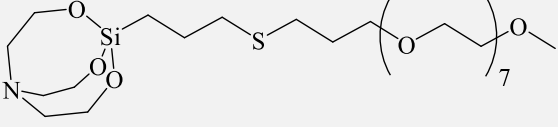
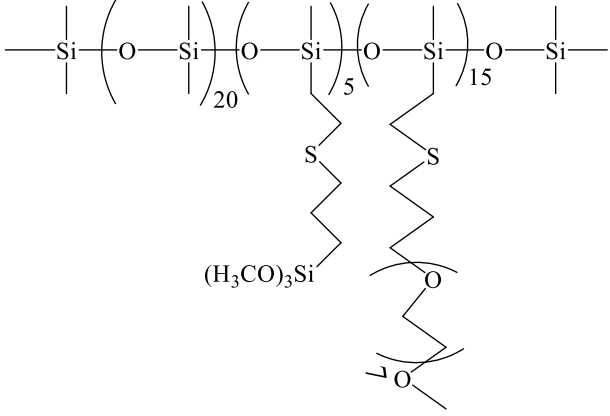
4.2. Wytwarzanie powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych

4.2.1. Badanie wpływu struktury związku krzemoorganicznego na właściwości powłoki

W celu sprawdzenia wpływu struktury związku krzemoorganicznego na właściwości zwilżające zmodyfikowanej powierzchni, przygotowano powłoki z wykorzystaniem sześciu różnych związków krzemoorganicznych – silanów, siloksanu i silatranu, funkcjonalizowanych grupą polieterową. Wzory strukturalne tych związków oraz zmierzone kąty zwilżania otrzymanych powłok przedstawia tabela 11.

Tabela 11 Wzory strukturalne związków o właściwościach hydrofilowych oraz kąty zwilżania powłok uzyskanych z ich udziałem

Związek	Wzór strukturalny	Kąt zwilżania [°]
Z3		8,8 ± 0,6
Z9		7,0 ± 0,3
Z10		4,5 ± 1,0
Z11		9,4 ± 1,3

Z12		14,5±4,35
Z13		11,5 ± 0,7

Roztwory zol-żel z użyciem związków Z3, Z9, Z10 i Z11 zostały przygotowane według preparatyki otrzymywania powłok hydrofilowych opisanej w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.1.1.). W przypadku związku Z13, do wyżej wspomnianej preparatyki zostały wprowadzone następujące modyfikacje: zastosowano 0,07 mmola związku (zamiast 7 mmoli), a jako rozpuszczalnika użyto tetrahydrofuranu (w miejsce metanolu). Powłokę ze związkiem Z12 przygotowano korzystając z preparatyki opisanej w publikacji Lee i wsp. [128]. Przygotowano 5 milimolowy roztwór związku w toluenie, który mieszano przez 15 minut. Po tym czasie w roztworze zanurzono płytki szklane, a całość umieszczono w suszarce, w 60°C na 7 godzin. Gotowe powłoki przemyto toluenem, w myjce ultradźwiękowej przez 15 min, a następnie suszono przez godzinę w 80°C.

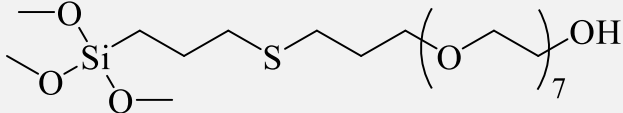
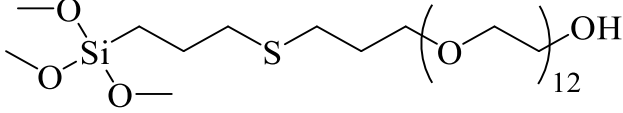
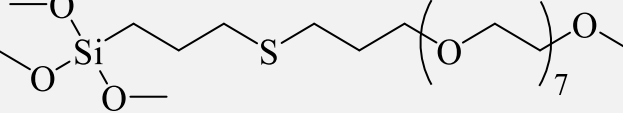
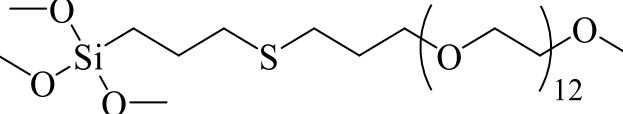
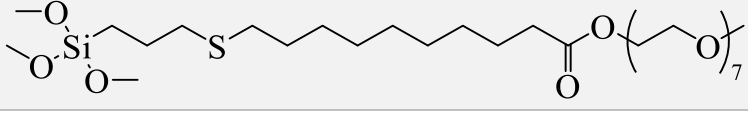
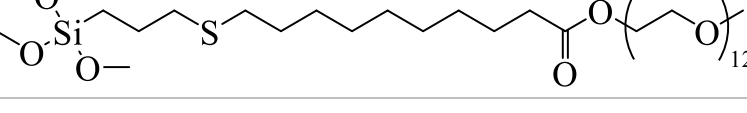
Wszystkie zmodyfikowane powierzchnie wykazywały bardzo dobre właściwości hydrofilowe. Powłoki ze związkami Z3, Z9, Z10 Z11 charakteryzowały się kątami zwilżania poniżej 10°. Najwyższy kąt zwilżania wykazała powłoka na bazie funkcjonalizowanego silatranu (Z12), ale trzeba zaznaczyć, że była ona przygotowana wg innej preparatyki, ze względu na trudności z rozpuszczalnością tego związku. Związki Z10 i Z11 różniły się między sobą grupami alkoksyłowymi, łączącymi związek z podłożem (odpowiednio grupy metoksyłowe i etoksyłowe). Niższy kąt zwilżania spośród tej dwójki osiągnęła powłoka ze związkiem Z10, posiadającym grupy metoksyłowe. Bardzo dobrymi właściwościami zwilżającymi charakteryzowały się również proste silany Z3 i Z9. Mimo że wszystkie

zmodyfikowane powierzchnie odznaczały się niskimi kątami zwilżania, a co za tym idzie również dobrymi właściwościami zwilżającymi, do przygotowania powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych wybrano funkcjonalizowane silany, ze względu na ich szybką i prostą syntezę.

4.2.2. Przygotowanie powłok

Do przygotowania hydrofilowych powłok o właściwościach przeciwmgielnych użyto sześciu organofunkcyjnych silanów, których wzory strukturalne i stosowane oznaczenia Z1-Z6 przedstawia tabela 12. Związki Z1-Z4 różnią się między sobą długością łańcuchów polieterowych oraz ich zakończeniem – grupą hydroksylową lub metoksyłową. Silany Z5 i Z6 zawierają w swojej strukturze dłuższy łańcuch alkilowy i dodatkową grupę estrową. Wszystkich pochodnych Z1-Z6 użyto w metodzie zol-żel do przygotowania roztworów, które zostały naniesione na płytki szklane w celu utworzenia powłok oznaczonych odpowiednio jako P1-P6. Procedura została opisana w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.1.1. i 3.3.1.2.).

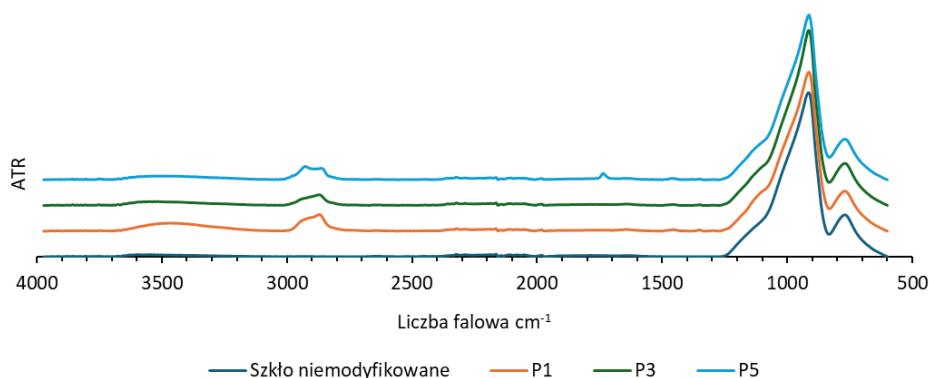
Tabela 12 Wzory strukturalne silanów użytych do przygotowania powłok hydrofilowych

Oznaczenie	Wzór strukturalny
Z1	
Z2	
Z3	
Z4	
Z5	
Z6	

4.2.3. Analiza spektroskopowa powłok

4.2.3.1. Spektroskopia FT-IR

Aby potwierdzić skuteczne naniesienie powłok P1-P6 na powierzchnię szkła, wykonano analizę FT-IR wszystkich próbek. Widma powłok P1, P3 i P5 oraz szkła niemodyfikowanego przedstawia rys. 15.



Rys. 15 Widma FT-IR powłok P1, P3 i P5 oraz szkła niemodyfikowanego

Na widmach wszystkich trzech modyfikowanych próbek widoczne są pasma w zakresie 3000-2850 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H. Powłoka P1 charakteryzuje się szerokim pasmem absorpcyjnym między 3670 a 3200 cm^{-1} , typowym dla drgań rozciągających grupy O-H. W przypadku widma powłoki P5, obserwuje się występowanie pasma drgań rozciągających od wiązania C=O, przy liczbie falowej ok. 1735 cm^{-1} .

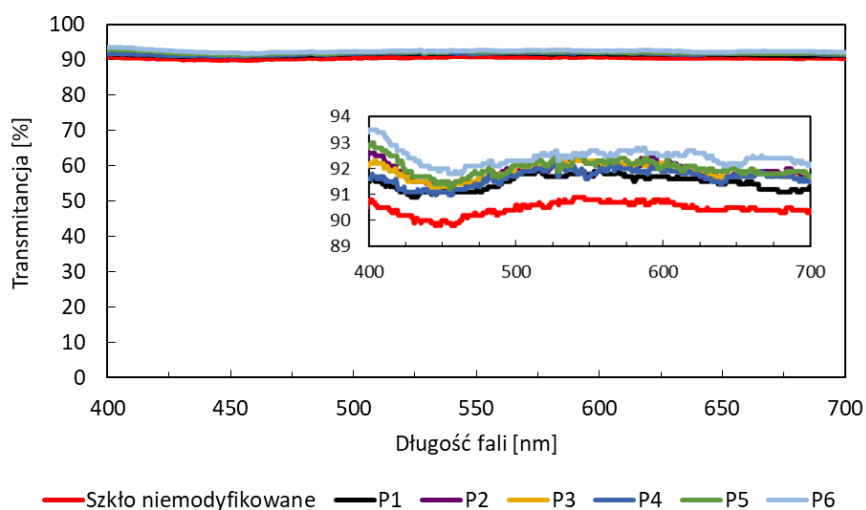
4.2.3.2. Spektroskopia UV-VIS

W celu zbadania przejrzystości optycznej otrzymanych powłok, zmodyfikowane płytki szklane oraz płytkę odniesienia poddano badaniu przepuszczalności światła w zakresie 400-700 nm, zarejestrowanym w spektrofotometrze UV-VIS. Rys. 16 przedstawia zdjęcie porównujące wygląd płytki pokrytej powłoką P4 (po stronie prawej) w porównaniu do płytki niemodyfikowanej (strona lewa). Nie ma żadnych widocznych różnic pomiędzy tymi dwoma próbkami, płytka pokryta powłoką charakteryzuje się tak samo dobrą przejrzystością optyczną jak czyste szkło.



Rys. 16 Zdjęcie przedstawiające niemodyfikowaną płytkę szklaną (po lewej) i płytkę pokrytą powłoką P4 (po prawej)

Rys. 17 przedstawia widmo UV-VIS zmierzone dla powłok P1-P6 na szklanych płytkach oraz próbki odniesienia. Wszystkie otrzymane powłoki charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością światła widzialnego, wynoszącą ok. 92,5%. Dodatkowo badanie to wykazało, że próbki modyfikowane charakteryzują się nawet nieco lepszą przejrzystością optyczną niż niemodyfikowane szkło, które wykazało przepuszczalność światła na poziomie ok. 90,5%.



Rys. 17 Wykres przepuszczalności światła widzialnego płytki niemodyfikowanej i płytek pokrytych powłokami P1-P6

4.2.4. Badanie właściwości hydrofilowych

Wyniki kątów zwilżania otrzymanych powłok oraz niemodyfikowanej płytki szklanej przedstawia tabela 13. Wszystkie przygotowane powłoki charakteryzują się dobrymi właściwościami hydrofilowymi, a dla powłok P1-P3 możemy mówić nawet o właściwościach superhydrofilowych, z kątami zwilżania wodą mniejszymi od 10°. Próbki P5 i P6 charakteryzują się zauważalnie wyższymi, od pozostałych powłok, wynikami kątów zwilżania. Przyczyną tego może być różnica w strukturze silanów Z5 i Z6, które w odróżnieniu od pozostałych związków, posiadają dłuższy łańcuch alkilowy.

Tabela 13 Wartości kątów zwilżania wodą (WCA) powłok P1-P6 oraz szkła niemodyfikowanego

	Powłoka						
	Brak	P1	P2	P3	P4	P5	P6
WCA [°]	28,5 ± 2,0	8,8 ± 0,3	8,5 ± 0,2	8,8 ± 0,6	11,3 ± 0,6	42,0 ± 3,9	38,5 ± 1,6

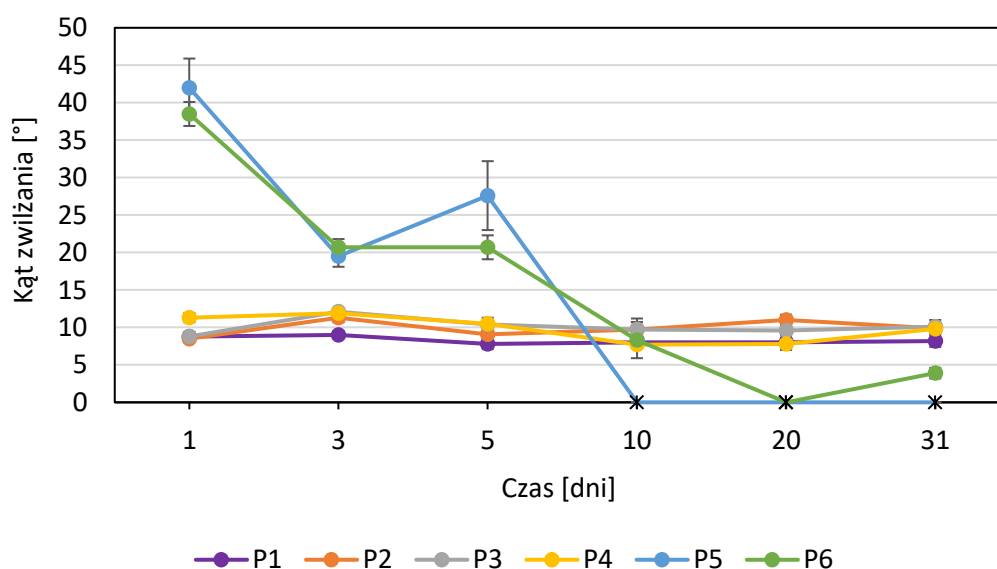
4.2.4.1. Badanie stabilności właściwości hydrofilowych przygotowanych preparatów

Przygotowane preparaty były przechowywane w warunkach laboratoryjnych przez 31 dni, w celu sprawdzenia stabilności ich właściwości hydrofilowych. W tym czasie, po 3, 5, 10, 20 i 31 dniach, powłoki zostały ponownie nałożone na szkło i zmierzono ich kąty zwilżania. Wyniki zostały zebrane w tabeli 14. Właściwości hydrofilowe powłok P1-P4, przez cały czas trwania eksperymentu, utrzymywały się na podobnym poziomie, tj. kątów zwilżania zbliżonych do 10°. Oznacza to dobrą stabilność preparatów i możliwość przechowywania ich bez negatywnego wpływu na właściwości. Zdecydowanie największe różnice są widoczne dla próbek P5 i P6. Powłoki nałożone po 10 dniach przechowywania preparatów zanotowały znaczący spadek kątów zwilżania wodą, osiągając wyniki poniżej 10°. Poprawa właściwości zwilżających była tak duża, że w niektórych przypadkach krople szybko rozlewały się po powierzchni uniemożliwiając wykonanie pomiaru, co w tabeli oznaczono jako 0*. To zjawisko może być spowodowane tym, że silany użyte do przygotowania powłok P5 i P6 posiadają w swojej strukturze dłuższy łańcuch alkilowy niż związki

Z1-Z4. Te większe grupy organiczne przyłączone do trialkoksylsilanu mogły spowodować spowolnienie reakcji hydrolizy i kondensacji [129][130], co skutkowało otrzymaniem powłok o właściwościach superhydrofilowych dopiero po 10 dniach. Zmiany kątów zwilżania graficznie przedstawia rys. 18.

Tabela 14 Wyniki kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych preparatami P1-P6, nałożonych od razu po otrzymaniu roztworów (1 dzień) oraz przygotowanych po 3, 5, 10, 20 i 31 dniach przechowywania preparatów w warunkach laboratoryjnych; 0* - kąt zwilżania wodą niemożliwy do zmierzenia z powodu rozlewania się kropli wody po powierzchni powłoki

Powłoka	Kąt zwilżania [°]					
	1 dzień	3 dzień	5 dzień	10 dzień	20 dzień	31 dzień
P1	8,8 ± 0,3	9,0 ± 0,5	7,8 ± 0,7	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,9	8,2 ± 0,8
P2	8,5 ± 0,2	11,3 ± 0,6	9,1 ± 1,2	9,7 ± 1,0	11,0 ± 0,7	9,9 ± 0,6
P3	8,8 ± 0,6	12,1 ± 0,3	10,4 ± 0,4	9,7 ± 1,5	9,6 ± 0,5	10,1 ± 0,9
P4	11,3 ± 0,6	11,9 ± 0,5	10,5 ± 0,8	7,7 ± 0,3	7,8 ± 0,8	9,8 ± 0,2
P5	42,0 ± 3,9	19,5 ± 1,4	27,6 ± 4,6	0*	0*	0*
P6	38,5 ± 1,6	20,7 ± 1,1	20,7 ± 1,6	8,3 ± 2,4	0*	3,9 ± 0,7



Rys. 18 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych preparatami P1-P6, nałożonych od razu po otrzymaniu roztworów (1 dzień) oraz przygotowanych po 3, 5, 10, 20 i 31 dniach przechowywania preparatów w warunkach laboratoryjnych; 0* - kąt zwilżania wodą niemożliwy do zmierzenia z powodu rozlewania się kropli wody po powierzchni powłoki

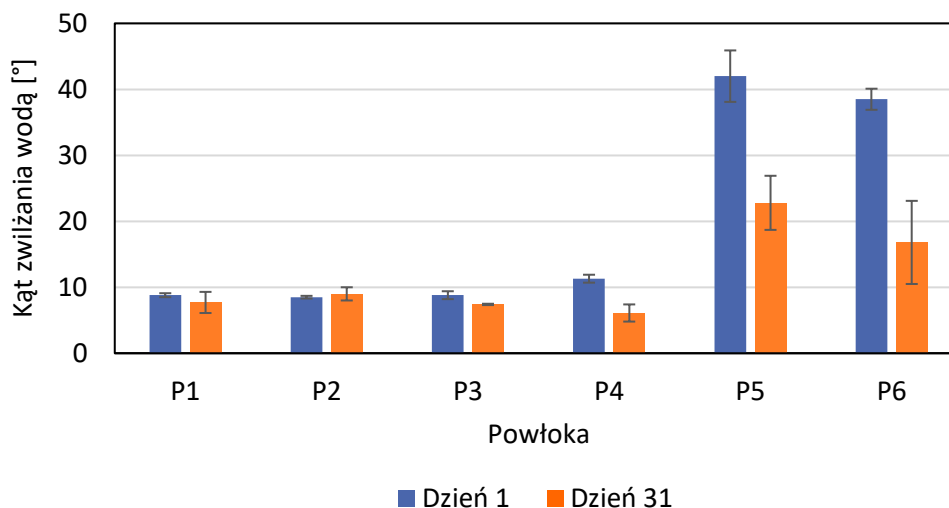
4.2.4.2. Badanie stabilności właściwości hydrofilowych wytworzonych powłok

W celu sprawdzenia stabilności właściwości otrzymanych powłok, zmierzono ponownie kąty zwilżania wodą próbek (przygotowanych w dzień otrzymania roztworów) po 31 dniach przechowywania ich w warunkach laboratoryjnych. Wyniki tego eksperymentu przedstawia tabela 15.

Tabela 15 Wartości kątów zwilżania wodą powłok P1-P6, przygotowanych w dzień otrzymania roztworów oraz po przechowywaniu ich przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych

Powłoka	Kąt zwilżania wodą [°]	
	1 dzień	31 dzień
P1	8,8 ± 0,3	7,7 ± 1,6
P2	8,5 ± 0,2	9,0 ± 1,0
P3	8,8 ± 0,6	7,4 ± 0,1
P4	11,3 ± 0,6	6,1 ± 1,3
P5	42,0 ± 3,9	22,8 ± 4,1
P6	38,5 ± 1,6	16,8 ± 6,3

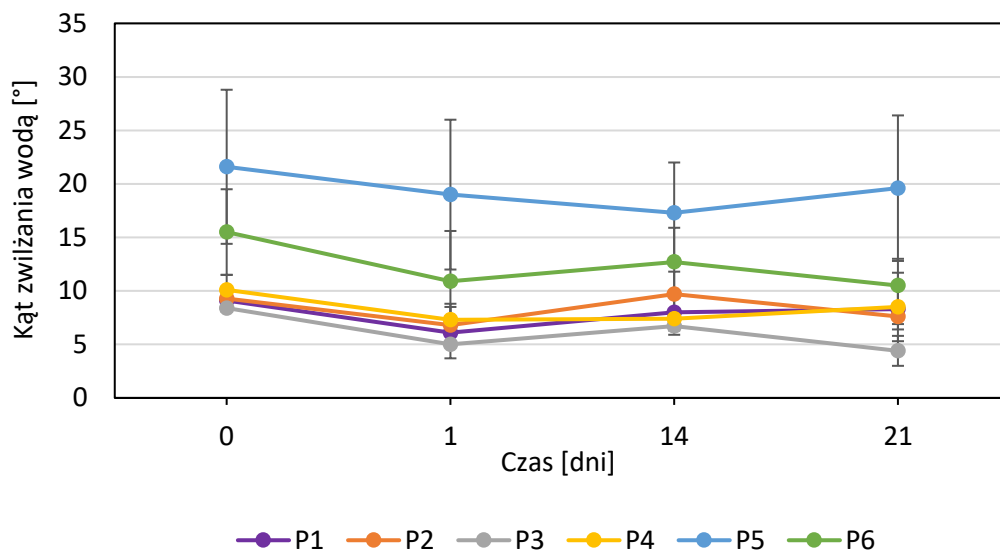
Jedynie w przypadku powłoki P2 nastąpił nieznaczny, o 0,5° wzrost kąta zwilżania wodą, w pozostałych przypadkach można zaobserwować zmniejszenie wartości kątów zwilżania. Spadek ten jest najbardziej widoczny w przypadku powłok P5 i P6. Podobnie jak w przypadku eksperymentu z przechowywaniem roztworów w warunkach laboratoryjnych, tak i w przypadku przechowywania gotowych powłok na szkle, próbki P5 i P6 wraz z upływem czasu polepszają swoje właściwości hydrofilowe. Obrazowo zmiany te przedstawia rys. 19. Można zauważyć, że wartości kątów zwilżania wodą powłok P4, P5 i P6 zmniejszyły się znacząco, dla próbki P6 nawet więcej niż o połowę. Po miesiącu przechowywania zmodyfikowanych płytek szklanych, próbki P1, P2 i P3 zachowały swoje właściwości superhydrofilowe, powłoka P4 z hydrofilowej stała się superhydrofilową, a powłoki P5 i P6 znacząco poprawiły swoje właściwości zwilżające.



Rys. 19 Wykres przedstawiający zmiany wartości kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych powłokami P1-P6, przygotowanych w dzień otrzymania roztworów oraz po przechowywaniu ich przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych

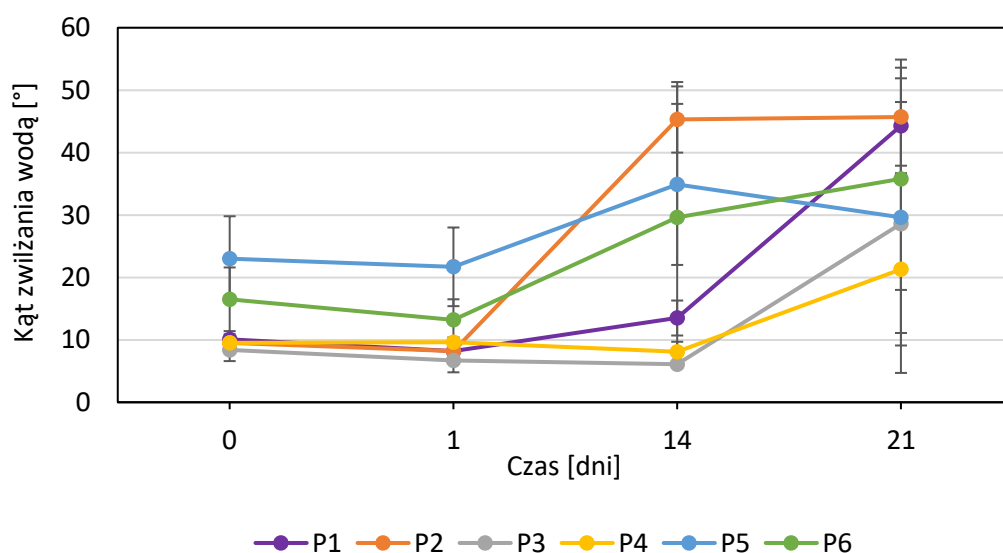
Ze względu na zachowanie swoich bardzo dobrych właściwości hydrofilowych po przechowywaniu w warunkach laboratoryjnych przez 31 dni, zmodyfikowane płytki poddano dalszym badaniom stabilności. W tym celu próbki, które były przechowywane przez miesiąc w warunkach laboratoryjnych, poddano działaniu niskiej (-20°C) i wysokiej (60°C) temperatury przez 21 dni.

Wyniki kątów zwilżania wodą powłok przechowywanych przez 21 dni w temperaturze -20°C przedstawia rys. 20. Wszystkie badane próbki zachowały swoje bardzo dobre właściwości hydrofilowe, a nawet można zaobserwować niewielki spadek wartości kątów zwilżania wodą, po trzytygodniowej ekspozycji na niską temperaturę, w porównaniu do wartości początkowych. Można więc stwierdzić, że otrzymane powłoki charakteryzują się dobrą stabilnością właściwości hydrofilowych podczas przechowywania w niskich temperaturach.



Rys. 20 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą powłok przechowywanych 21 dni w temperaturze -20°C

Wartości kątów zwilżania wodą modyfikowanych płytek szklanych poddanych temperaturze 60°C przez 21 dni przedstawia rys. 21. Największy wzrost kątów zwilżania jest zauważalny dla powłok P1 i P2 (o odpowiednio 34,2° i 36,2°), przy czym dla próbki P1 znaczący wzrost nastąpił po 21 dniach, a dla powłoki P2 już po 14 dniach.



Rys. 21 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą powłok przechowywanych 21 dni w temperaturze 60°C

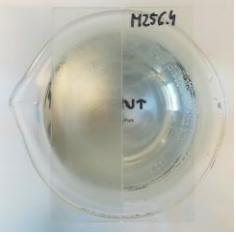
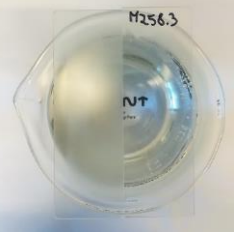
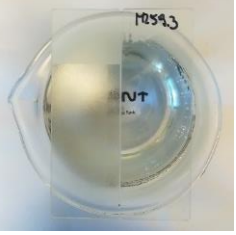
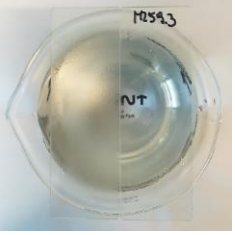
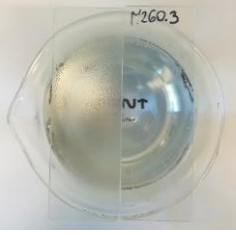
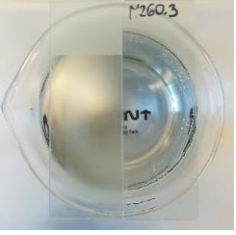
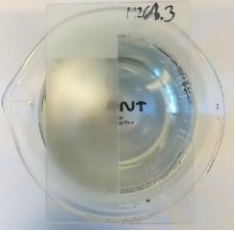
Powłoki P1 i P2 zostały przygotowane z silanów zakończonych grupami hydroksylowymi, co różni je od pozostałych powłok na bazie silanów zakończonych grupami metoksyłowymi. Ta różnica w strukturze związków może być powodem znaczącego wzrostu kątów zwilżania w porównaniu do pozostałych powłok. Powłoki P3 i P4 utrzymały swoje superhydrofilowe właściwości aż do dnia 14, nawet z nieznacznym obniżeniem wartości kątów zwilżania. Po 21 dniach jednak także te powłoki zanotowały wzrost kątów zwilżania. Płytki szklane pokryte preparatami P5 i P6, po 14 dniach przechowywania w 60°C, również wykazały wzrost kątów zwilżania w porównaniu do wartości początkowych. Wraz ze wzrostem wartości kątów zwilżania, w miarę upływu czasu działania wysokiej temperatury, nastąpił również wzrost wartości błędów pomiarowych. Ten wzrost był mniejszy w przypadku powłok P1 oraz P2 i znacząco większy w przypadku pozostałych próbek.

4.2.5. Badanie właściwości przeciwmgielnych

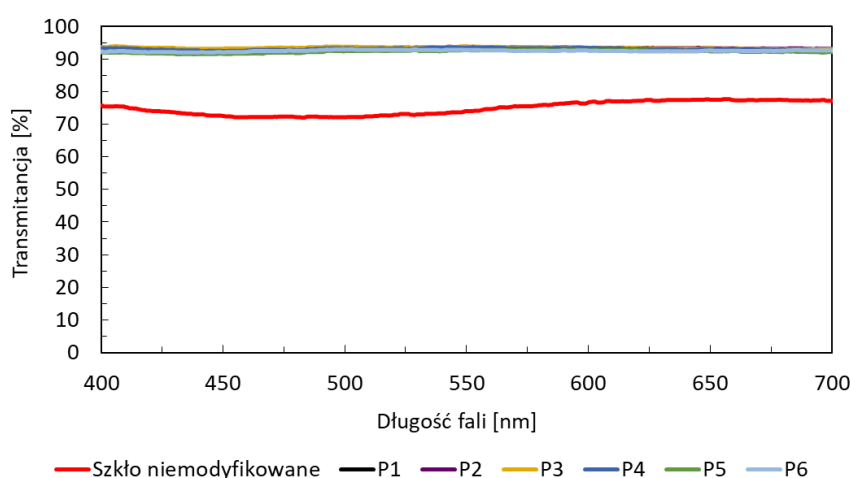
Badanie właściwości przeciwmgielnych otrzymanych powłok przeprowadzono, umieszczając niemodyfikowaną płytkę szklaną i płytkę pokrytą powłoką, na zlewce zawierającej gorącą wodę i obserwując osadzanie się pary wodnej. Badaniu zostały poddane zarówno próbki przechowywane w temperaturze pokojowej, jak również te przechowywane przez godzinę w lodówce (3°C) i zamrażarce (-20°C). Tabela 16 przedstawia zdjęcia płytek zrobione podczas przeprowadzania testów właściwości przeciwmgielnych. Płytkę niemodyfikowaną na fotografii jest zawsze po lewej stronie, płytkę pokrytą powłoką po stronie prawej.

Z przedstawionych zdjęć wynika wyraźnie, że wszystkie otrzymane powłoki P1-P6 wykazywały bardzo dobre właściwości przeciwmgielne, w porównaniu do szkła niemodyfikowanego, zarówno dla próbek przechowywanych w temperaturze pokojowej, jak i tych umieszczonych w lodówce i zamrażarce.

Tabela 16 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami w dniu ich przygotowania

Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

Zbadano także transparentność powłok po poddaniu ich testom przeciwmgielnym. W tym celu zmodyfikowane płytki szklane oraz próbkę odniesienia poddano działaniu pary wodnej przez 15 s, a następnie zarejestrowano przepuszczalność światła widzialnego w spektrofotometrze. Wyniki tego eksperymentu przedstawia rys. 22. Zarejestrowane widmo UV-VIS pokazuje spadek przepuszczalności światła widzialnego niemodyfikowanej próbki do ~75%, podczas gdy wszystkie płytki szklane pokryte powłoką zachowały swoją wysoką przepuszczalność światła (~92,5%). Wyniki te pokazują, że otrzymane powłoki zachowują swoją przejrzystość optyczną nawet po poddaniu ich działaniu pary wodnej.



Rys. 22 Widma UV-VIS płytek szklanych pokrytych powłokami P1-P6 oraz niemodyfikowanego szkła, po poddaniu ich działaniu pary wodnej

4.2.5.1. Badanie stabilności właściwości przeciwmgielnych przygotowanych preparatów

Podobnie jak w przypadku właściwości hydrofilowych, zbadano również stabilność właściwości przeciwmgielnych otrzymanych preparatów. W tym celu na płytki szklane nałożono powłoki z roztworów przechowywanych przez 3, 5, 10, 20 i 31 dni w warunkach laboratoryjnych. Badaniu zostały poddane zarówno próbki przechowywane w temperaturze pokojowej, jak również te przechowywane przez godzinę w lodówce (3°C) i zamrażarce (-20°C). Tabele 17-21 przedstawiają zdjęcia płytek zrobione podczas przeprowadzania testów właściwości przeciwmgielnych. Płytką niemodyfikowaną jest zawsze po lewej stronie fotografii, płytka pokryta powłoką po stronie prawej.

Tabela 17 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 3 dni w warunkach laboratoryjnych

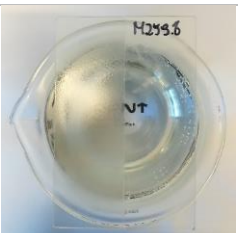
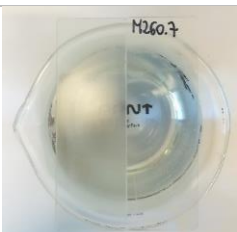
Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

Tabela 18 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 5 dni w warunkach laboratoryjnych

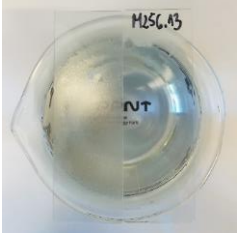
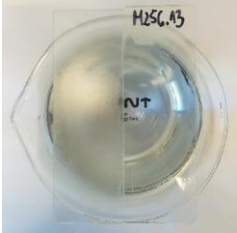


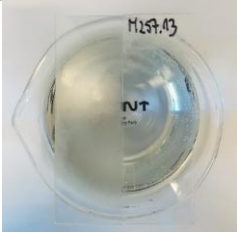
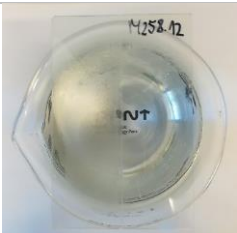
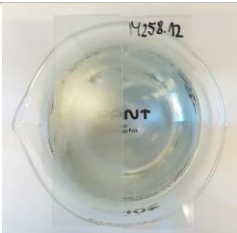
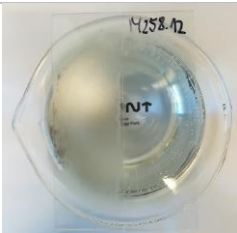
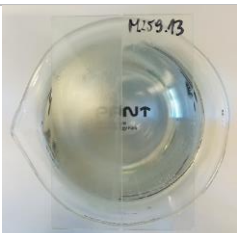
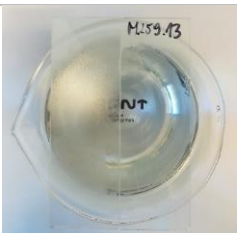
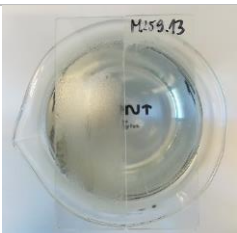

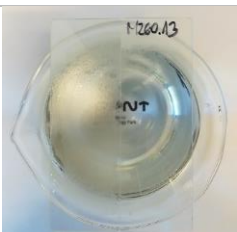
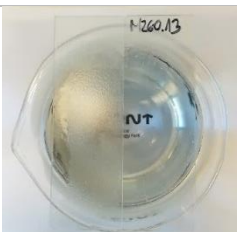
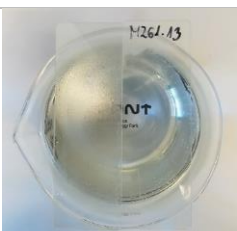


Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

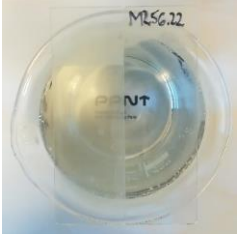
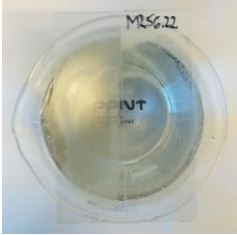




Tabela 19 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 10 dni w warunkach laboratoryjnych

Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

Tabela 20 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 20 dni w warunkach laboratoryjnych

Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

Tabela 21 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 31 dni w warunkach laboratoryjnych




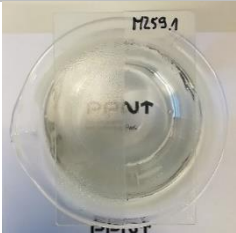
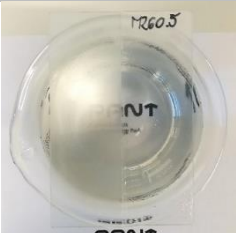

Powłoka	Temperatura przechowywania próbek		
	Temp. pokojowa	3°C	-20°C
P1			
P2			
P3			
P4			
P5			
P6			

Szklane płytki pokryte powłokami P1-P4 wykazywały bardzo dobre właściwości przeciwmgielne przez cały czas trwania eksperymentu, zarówno dla próbek przechowywanych w temperaturze otoczenia, jak i tych wyjętych z lodówki i zamrażarki. Pogorszenie właściwości przeciwmgielnych można zauważyć dla powłoki P5, przygotowanej z roztworu przechowywanego przez 10 dni w warunkach laboratoryjnych i poddanej badaniu po wyjęciu z lodówki. Wyraźne pogorszenie się właściwości przeciwmgielnych jest widoczne dla powłok P5 i P6, przygotowanych z roztworów przechowywanych 20 oraz 31 dni i poddanych działaniu niskich temperatur (zarówno 3°C, jak i -20°C).

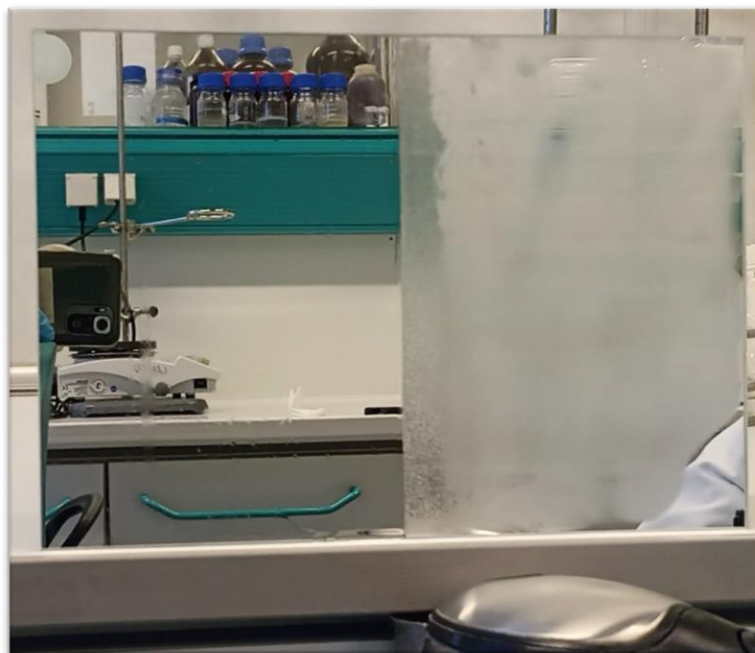
4.2.5.2. Badanie stabilności właściwości przeciwmgielnych wytworzonych powłok

Zbadano także stabilność właściwości przeciwmgielnych gotowych powłok, które zostały nałożone na płytki szklane w dzień otrzymania roztworów i były przechowywane przez dwa miesiące w warunkach laboratoryjnych. Zdjęcia wykonane podczas przeprowadzania testów przeciwmgielnych przedstawia tabela 22. Wszystkie powłoki P1-P6, przechowywane w temperaturze pokojowej, zachowały swoje bardzo dobre właściwości przeciwmgielne po poddaniu ich działaniu pary wodnej.

Tabela 22 Zdjęcia płytek szklanych poddanych badaniu właściwości przeciwmgielnych po dwóch miesiącach. Po lewej stronie na każdym zdjęciu płytka odniesienia, po prawej płytka modyfikowana

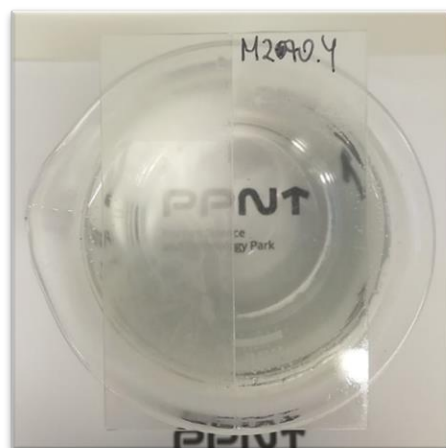
P1	P2	P3
		
P4	P5	P6
		

Praktyczne wykorzystanie otrzymanych powłok w życiu codziennym przedstawia rys. 23. Lewą stronę lustra pokryto powłoką P4, strona prawa pozostała niezmodyfikowana. Po skierowaniu na lustro strumienia pary wodnej, część niezmodyfikowana uległa zaparowaniu, podczas gdy zmodyfikowana strona lustra wykazała doskonałe właściwości przeciwmgielne.



Rys. 23 Zdjęcie przedstawiające działanie pary wodnej na lustro szklane, po stronie lewej pokryte powłoką P4, po stronie prawej niezmodyfikowane

Długoterminową stabilność właściwości otrzymanych roztworów zbadano na przykładzie preparatu P4. Roztwór ten przechowywano w warunkach laboratoryjnych przez 8 miesięcy, po czym nałożono na szklaną płytkę i poddano testowi właściwości przeciwmgielnych. Wyniki tego testu przedstawia rys. 24. Po umieszczeniu płytek: niemodyfikowanej (po lewej) i modyfikowanej (po prawej) na zlewce z gorącą wodą, ta pierwsza uległa zamgleniu, podczas gdy szkło pokryte preparatem P4 pozostało przejrzyste. Dodatkowo zmierzenie wartości kąta zwilżania tej powłoki nie było możliwe, ze względu na natychmiastowe rozpyływanie się kropli wody po powierzchni, co świadczy o jej bardzo dobrych właściwościach hydrofilowych. Długotrwałe przechowywanie preparatu P4 nie wpłynęło więc negatywnie na jego właściwości, zarówno hydrofilowe, jak i przeciwmgielne, dowodząc stabilności otrzymanego roztworu.



Rys. 24 Zdjęcie przedstawiające test właściwości przeciwmgielnych niemodyfikowanej płytki szklanej (po lewej) i szkła zmodyfikowanego powłoką P4 (po prawej), po 8 miesiącach przechowywania roztworu w warunkach laboratoryjnych

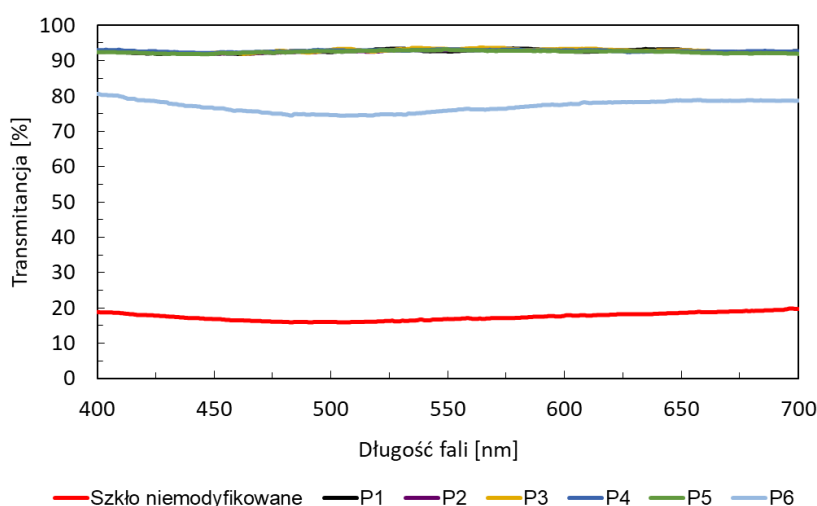
4.2.6. Badanie wpływu gwałtownych zmian temperatury

Rys. 25 przedstawia zdjęcie porównujące zachowanie się płytek szklanych po wyjęciu z niskiej (-20°C) temperatury do temperatury pokojowej (22°C). Obie płytki były przechowywane w zamrażarce przez godzinę, a zdjęcie zostało zrobione niezwłocznie po ich wyjęciu. Płytki niemodyfikowana znajduje się po lewej stronie, płytka pokryta powłoką P4 po prawej stronie zdjęcia. Czyste szkło natychmiast stało się nieprzezroczyste, podczas gdy otrzymana powłoka pozwoliła zachować bardzo dobrą przejrzystość szklanej powierzchni.



Rys. 25 Zdjęcie przedstawiające zachowanie się szklanych płytek po wyjęciu z zamrażarki (-20°C) do temperatury pokojowej (22°C). Po lewej stronie próbka odniesienia, po prawej stronie płytka pokryta preparatem P4

Podobnie jak w przypadku właściwości przeciwmgielnych, aby zbadać transparentność powłok poddanych szybkiej zmianie temperatury, wykonano analizę spektrofotometrem UV-VIS. Modyfikowane płytki szklane oraz próbkę odniesienia przechowywano w zamrażarce, w temperaturze -20°C przez 30 minut, a następnie zmierzono ich przepuszczalność światła po wyjęciu do temperatury pokojowej (22°C). Rys. 26 przedstawia zarejestrowane widma UV-VIS poszczególnych próbek. Można zauważyć, że przepuszczalność światła niezmodyfikowanego szkła spadła do ok. 17,5%, podczas gdy płytki szklane pokryte powłokami P1-P5 pozostały tak samo przejrzyste optycznie, jak przed eksperymentem, utrzymując przepuszczalność światła na poziomie $\sim 92,5\%$. Spadek przepuszczalności światła dla próbek modyfikowanych jest widoczny jedynie dla powłoki P6, osiągając wartość ok. 77%, co w porównaniu do próbki odniesienia (17,5%) jest nadal bardzo dobrym wynikiem.



Rys. 26 Widma UV-VIS powłok P1-P6 oraz niezmodyfikowanego szkła, po narażeniu ich na gwałtowną zmianę temperatury

4.3. Otrzymywanie modyfikowanych krzemionek

4.3.1. Krzemionki modyfikowane silanami o długich łańcuchach alkilowych

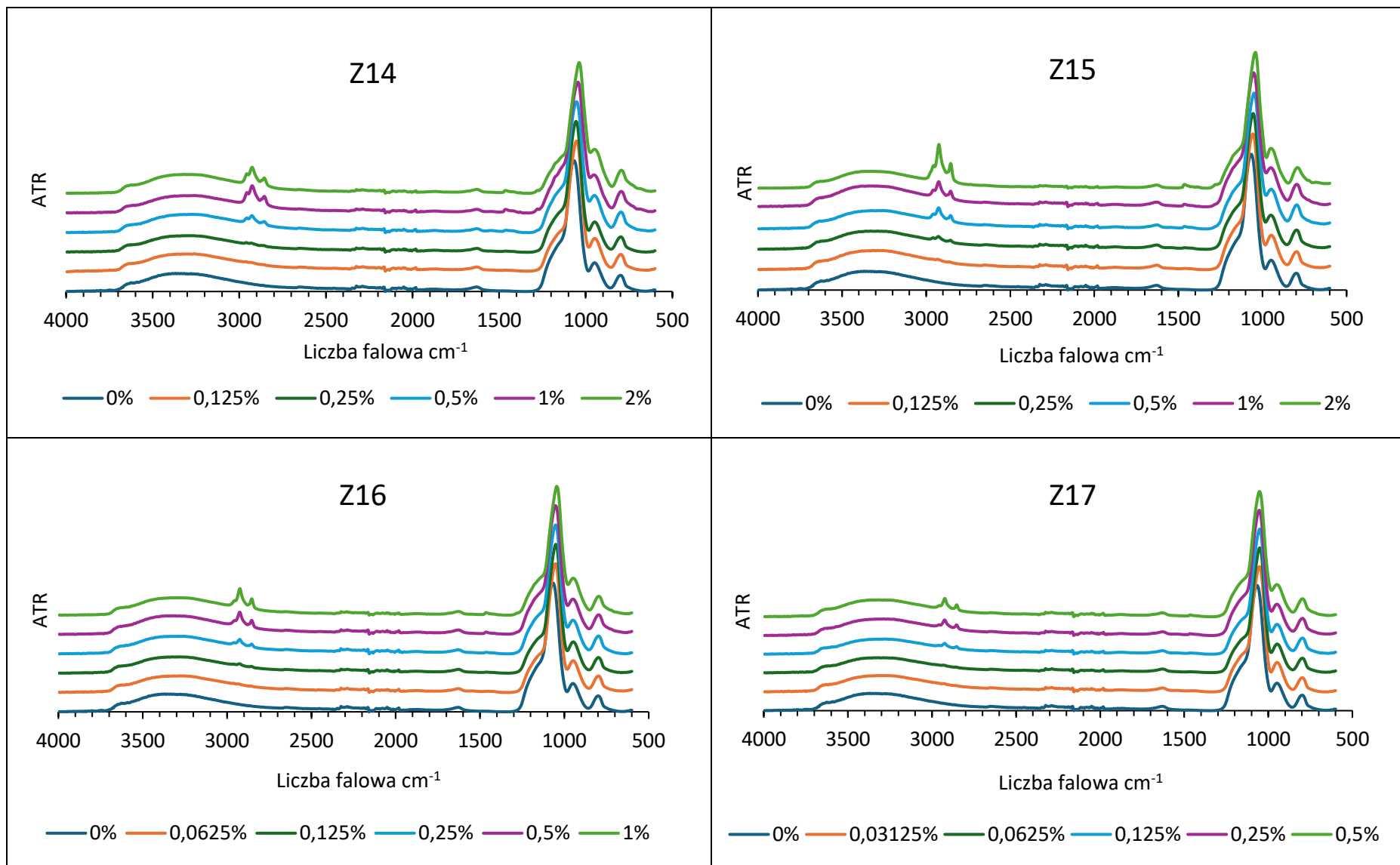
4.3.1.1. Otrzymywanie i analiza FT-IR

Modyfikowane krzemionki przygotowano i naniesiono na płytki szklane zgodnie z preparatyką opisaną w Części doświadczalnej (podrozdział 3.3.2.1). Jako modyfikatorów użyto organofunkcyjnych silanów, różniących się między sobą długością łańcucha alkilowego, których wzory i stosowane w tekście oznaczenia przedstawia tabela 23.

Tabela 23 Wzory strukturalne związków użytych do otrzymania modyfikowanej krzemionki

Oznaczenie	Wzór strukturalny
Z14	
Z15	
Z16	
Z17	

W celu potwierdzenia skutecznej modyfikacji krzemionek organofunkcyjnymi silanami, pozostałe po nakładaniu powłok na szkło krzemionki odparowano i wysuszono, a następnie wykonano ich analizę spektroskopową FT-IR. Na rys. 27 przedstawiono widma FT-IR krzemionek modyfikowanych związkami Z14-Z17 w zależności od użytego stężenia oraz krzemionki niemodyfikowanej.

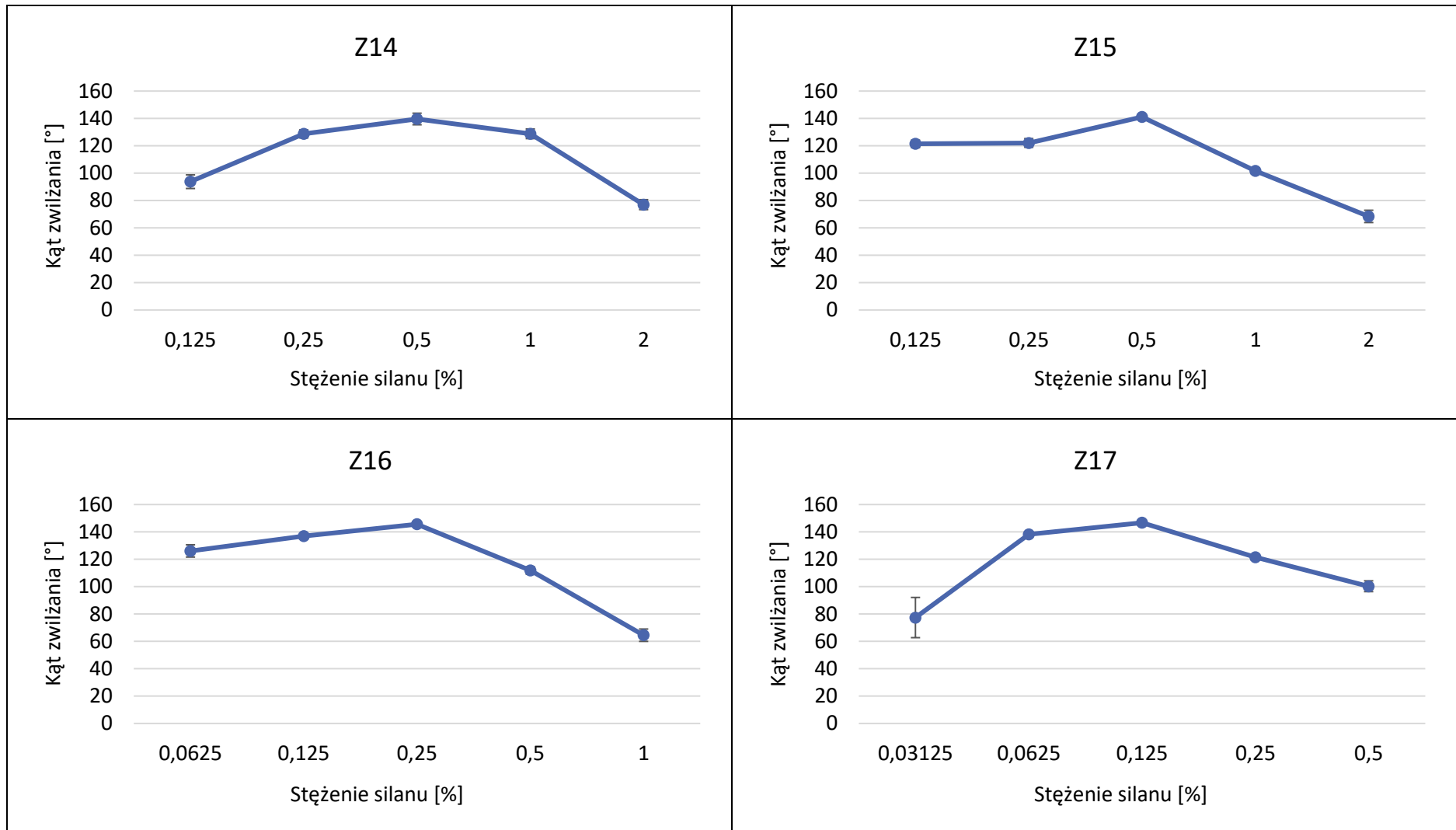


Rys. 27 Widma FT-IR krzemionek przygotowanych z użyciem związków Z14-Z17 w zależności od użytego stężenia

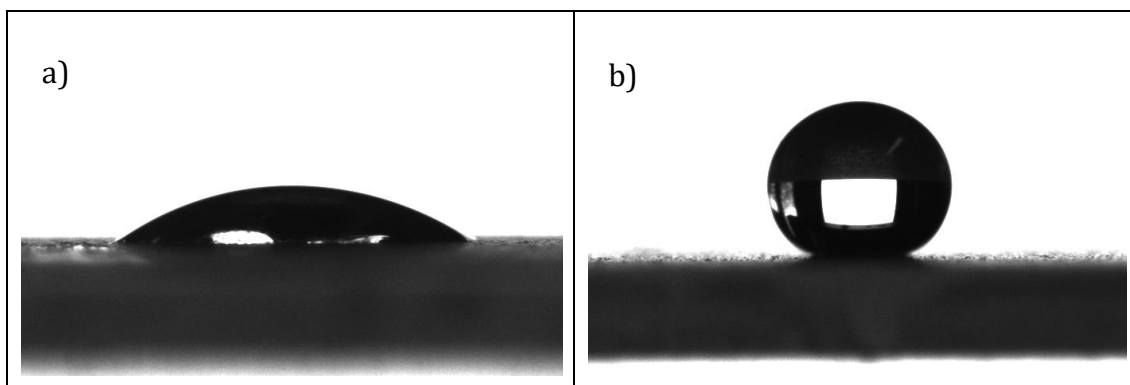
W przypadku krzemionek poddanych modyfikacji, obserwuje się pasma w zakresie 3000-2850 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H. Ich intensywność zwiększa się wraz ze wzrostem użytego stężenia silanu. Obserwuje się także niskiej intensywności pasma absorpcji, pochodzące od drgań deformacyjnych grupy CH_2 , przy liczbie falowej ok. 1460 cm^{-1} . W przypadku wszystkich krzemionek widoczne jest szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 3670-3000 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy O-H, a także pasma w zakresie ok. 1150-1000 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy Si-O-Si.

4.3.1.2. Analiza kątów zwilżania wodą

Zmiany kątów zwilżania otrzymanych powłok, w zależności od stężenia związków Z14-Z17 użytych do przygotowania krzemionek, przedstawiają wykresy na rys. 28. Można zaobserwować, że w przypadku każdej serii krzemionek z silanami o różnej długości łańcucha alifatycznego, mamy do czynienia z jednym stężeniem związku modyfikującego, którego użycie daje najwyższy kąt zwilżania otrzymanej powłoki. Wyższe i niższe stężenia od tego granicznego powodują stopniowy spadek wartości kątów zwilżania. Dla powłok z krzemionkami modyfikowanymi związkami Z14 i Z15, najwyższe kąty zwilżania zostały uzyskane w przypadku użycia 0,5% silanu (odpowiednio 139,6° i 141,1°). Jednak z każdym wydłużeniem łańcucha o dwie grupy CH_2 , stężenie potrzebne do uzyskania najlepszego wyniku kąta zwilżania malało o połowę, tj. dla silanu Z16 było to 0,25%, a dla związku Z17 – 0,125%. Im wyższe od optymalnego było stężenie użytego silanu, tym większy był spadek kątów zwilżania. Najwyższy kąt zwilżania, czyli 146,7° osiągnięto dla powłoki otrzymanej z krzemionką na bazie silanu Z17, dodanego w ilości 0,125%. Dla porównania, kąt zwilżania powłoki z krzemionką niemodyfikowaną, tj. zsyntetyzowaną bez dodatku żadnego z silanów, wyniósł 39,7°. To oznacza, że dodatek silanów z długimi łańcuchami alkilowymi znacząco wpłynął na otrzymywane wyniki kątów zwilżania. Różnice w stopniu zwilżania otrzymanych powłok obrazowo pokazuje rys. 29, przedstawiający fotografie kropli wody na powierzchni szkła pokrytego krzemionką niemodyfikowaną oraz krzemionką otrzymaną z użyciem 0,125% silanu Z17.



Rys. 28 Wykresy zmian kątów zwilżania powłok z krzemionkami, w zależności od użytego stężenia silanu Z14-Z17



Rys. 29 Fotografie kropli wody na powierzchni szkła z powłoką a) z krzemionki niemodyfikowanej, b) z krzemionki zawierającej związek Z17 w stężeniu 0,125%

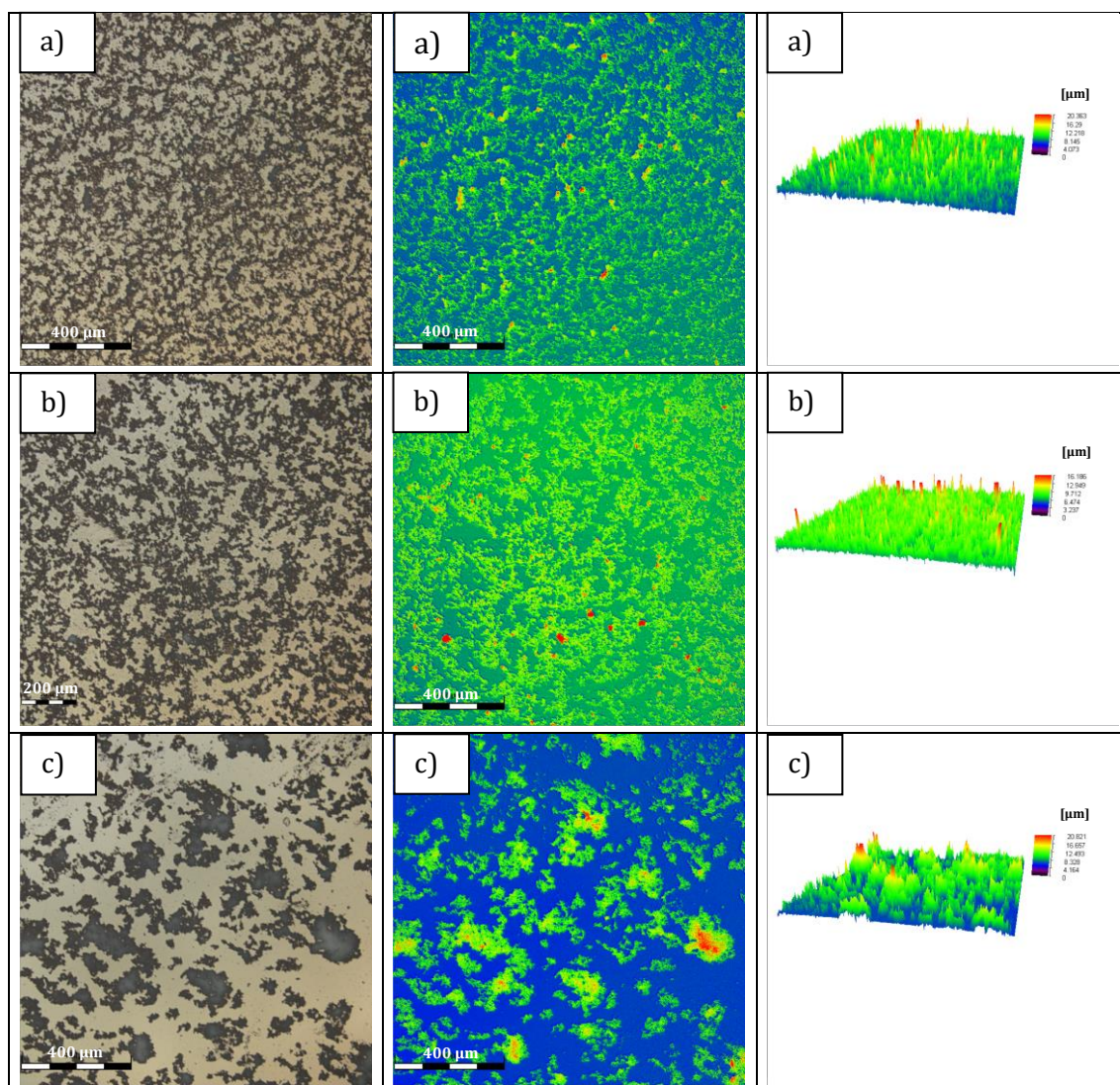
4.3.1.3. Analiza chropowatości powierzchni

Morfologię powierzchni płytek szklanych pokrytych krzemionkami otrzymanymi z użyciem silanów Z14, Z15 i Z16 w stężeniu 0,5% zbadano za pomocą mikroskopu konfokalnego, a uzyskane obrazy zostały przedstawione na rys. 30. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego silanu użytego do modyfikacji krzemionki, jej cząstki tworzą na powierzchni większe aglomeracje. Najlepiej to widać w przypadku próbki Z16, gdzie ciemne pola oznaczające krzemionkę (na obrazie pierwszym z lewej) tworzą skupiska o dużej powierzchni.

Najbardziej równomiernie nałożyła się krzemionka modyfikowana silanem Z15, charakteryzując się nierównościami powierzchni o wysokości w przedziale 6,5-9,7 μm . Znajduje to potwierdzenie w parametrze chropowatości S_q , który wynosi 2,022 μm i jest najniższy spośród wszystkich trzech próbek.

Powierzchnia pokryta powłoką z krzemionką Z14 charakteryzowała się nieco wyższym parametrem S_q (2,061 μm). Z kolei najwyższy parametr chropowatości wykazała próbka pokryta krzemionką modyfikowaną silanem Z16. Parametr S_q wyniósł 2,505 μm . Nierównomierność tej powłoki dobrze obrazuje trójwymiarowy wykres nierówności, na którym można zaobserwować wiele skupisk cząstek o różnej wielkości. Pomimo tego, że parametr chropowatości jest najwyższy spośród wszystkich trzech próbek, uzyskany na tej powłoce kąt zwilżania wyniósł 111,8° i był najniższy spośród tych trzech badanych powierzchni (kąty zwilżania dla powłok pokrytych krzemionkami Z14 i Z15 charakteryzowały się kątami zwilżania ok. 140°). Może to być spowodowane tym, że mimo iż parametr S_q jest wysoki, to

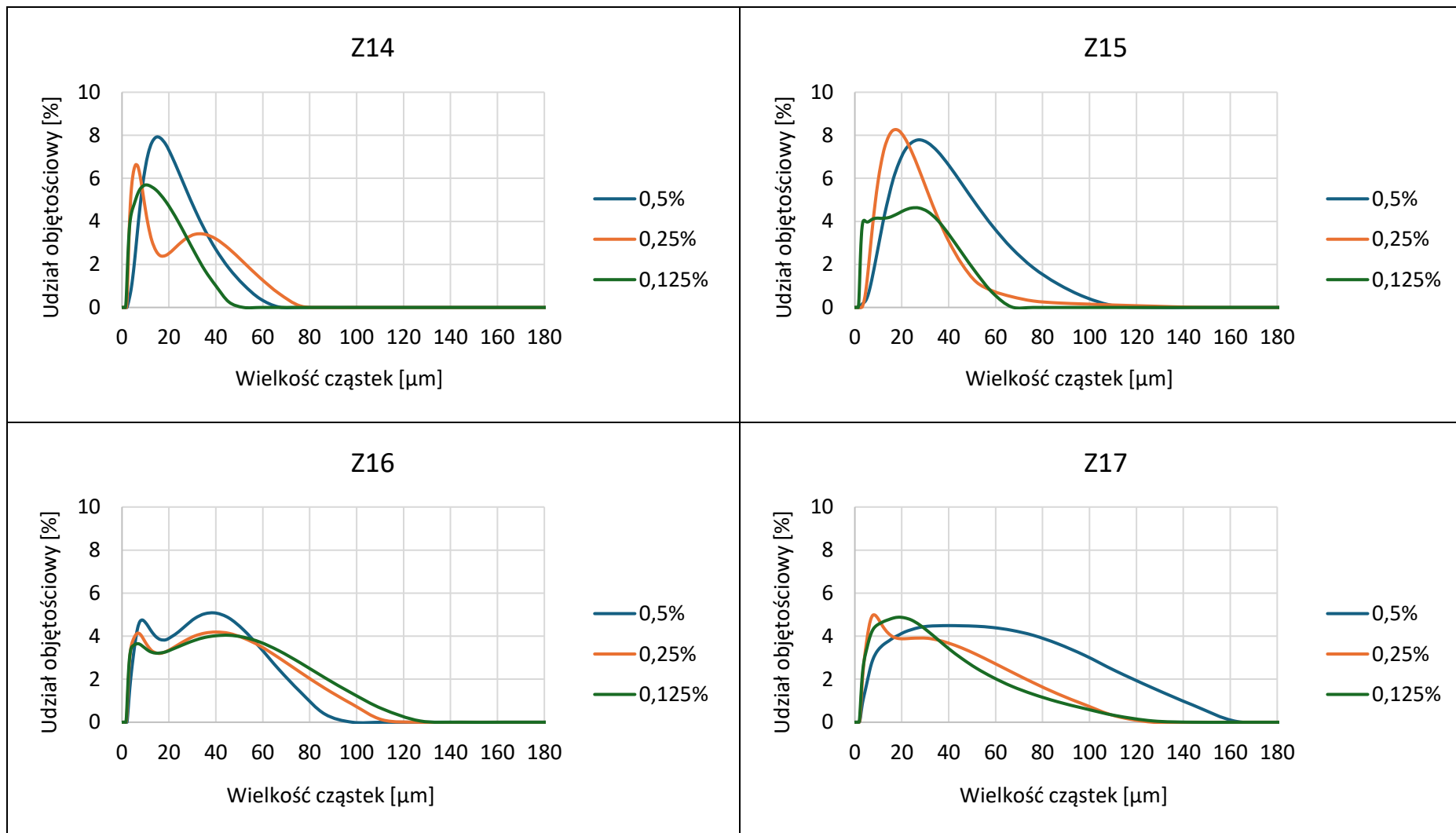
niska jednorodność chropowatości powierzchni nie sprzyja zwiększeniu jej hydrofobowości.



Rys. 30 Obrazy z mikroskopu konfokalnego powierzchni pokrytych modyfikowaną krzemionką z użyciem 0,5% stężenia silanu a) Z14, b) Z15, c) Z16

4.3.1.3. Analiza wielkości cząstek

Odparowane i wysuszone krzemionki, zarówno te modyfikowane silanami Z14-Z17, jak i krzemionkę niemodyfikowaną, poddano analizie wielkości cząstek, powierzchni właściwej oraz rozkładu i objętości porów. Rysunki 31 i 32 przedstawiają wykresy udziału objętościowego cząstek [%] w zależności od ich wielkości, odpowiednio dla krzemionek Z14-Z17 oraz dla krzemionki niemodyfikowanej.



Rys. 31 Wykresy przedstawiające udział objętościowy cząstek [%] w zależności od ich wielkości dla krzemionek Z14-Z17

Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego użytego silanu, wzrasta wielkość otrzymywanych cząstek krzemionki. Jednocześnie maleje procentowy udział objętościowy poszczególnych wielkości cząstek. Analizując wpływ stężenia silanu użytego do modyfikacji, trudno jest znaleźć trend, który można by zastosować do wszystkich czterech serii krzemionek. O ile w przypadku krzemionek ze związkami Z14, Z15 i Z17 można przyjąć, że im niższe stężenie użytego silanu, tym uzyskuje się cząstki o mniejszej wielkości, to w przypadku krzemionek z silanem Z16 nie można jednoznacznie potwierdzić takiej zależności. Jednakże jakkolwiek dodatek silanu spowodował zdecydowany wzrost wielkości krzemionek, w porównaniu do rozmiaru krzemionki niemodyfikowanej.



Rys. 32 Wykres przedstawiający udział objętościowy cząstek [%] w zależności od ich wielkości dla krzemionki niemodyfikowanej

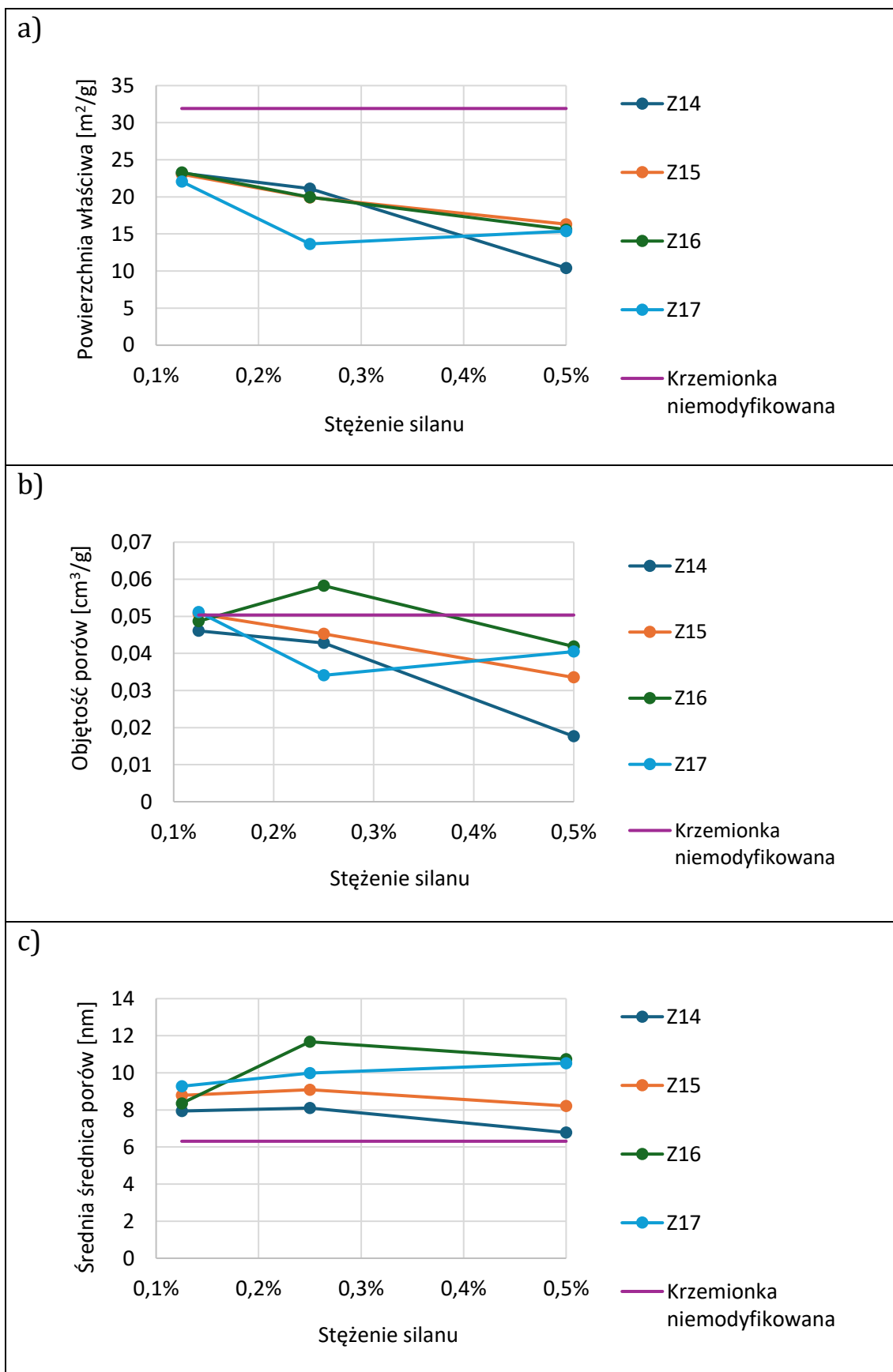
4.3.1.4. Badanie powierzchni właściwej oraz rozkładu i objętości porów

Rys. 33 przedstawia wykresy zależności powierzchni właściwej, objętości i średniej średnicy porów krzemionek od stężenia silanu użytego do ich modyfikacji. Dla porównania, na wykresach oprócz danych dla krzemionek modyfikowanych zaznaczono również wartość jaką otrzymano dla krzemionki niemodyfikowanej.

Na podstawie przedstawionych wyników można zaobserwować, że wraz ze wzrostem stężenia silanu użytego do modyfikacji krzemionek, zmniejsza się ich powierzchnia właściwa. Wyjątek stanowi krzemionka modyfikowana związkami Z17, dla której po spadku wartości powierzchni właściwej przy stężeniu 0,25%, wraz ze zwiększeniem stężenia następuje nieznaczny wzrost tego parametru. W przypadku wszystkich krzemionek, największa powierzchnia właściwa została osiągnięta przy użyciu najmniejszego stężenia silanu i są to wartości od 22 do 23 m²/g. Wartości te są o niecałe 10 m²/g mniejsze od powierzchni właściwej zmierzonej dla krzemionki niemodyfikowanej.

W przypadku krzemionek Z14 i Z15, wraz ze wzrostem stężenia silanu użytego do ich modyfikacji, zmniejsza się objętość porów otrzymanych materiałów. Dla krzemionki funkcjonalizowanej silanem Z16, po wzroście objętości porów dla stężenia 0,25%, następuje jej widoczny spadek, z kolei dla krzemionki Z17 największą objętość porów zmierzono dla najniższego stężenia użytego silanu, a po spadku tej wartości dla stężenia 0,25%, nastąpił jej powtórny wzrost.

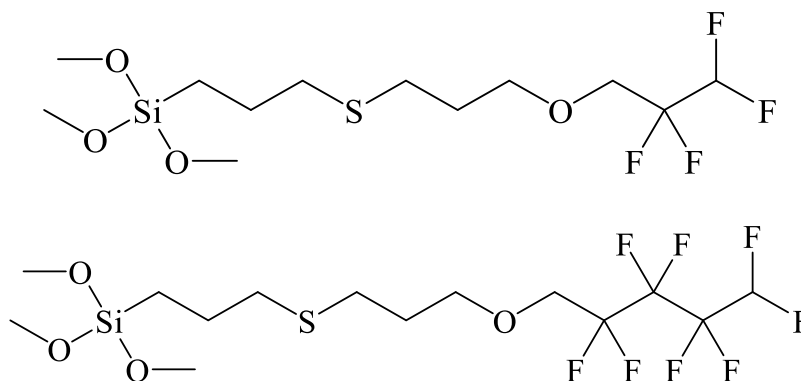
Analizując wyniki średniej średnicy porów otrzymanych materiałów można zauważyć, że największa wartość tego parametru dla krzemionek modyfikowanych silanami Z14-Z16 występuje przy stężeniu 0,25%. Z tego trendu wyłamuje się krzemionka ze związkiem Z17, dla której im wyższe stężenie użytego silanu, tym większa średnica porów. Niemniej wszystkie krzemionki, bez względu na użyte stężenie silanu, charakteryzują się większą średnicą porów niż krzemionka niemodyfikowana.



Rys. 33 Wykresy zależności a) powierzchni właściwej, b) objętości porów, c) średniej średnicy porów od stężenia silanu użytego do modyfikacji krzemionek

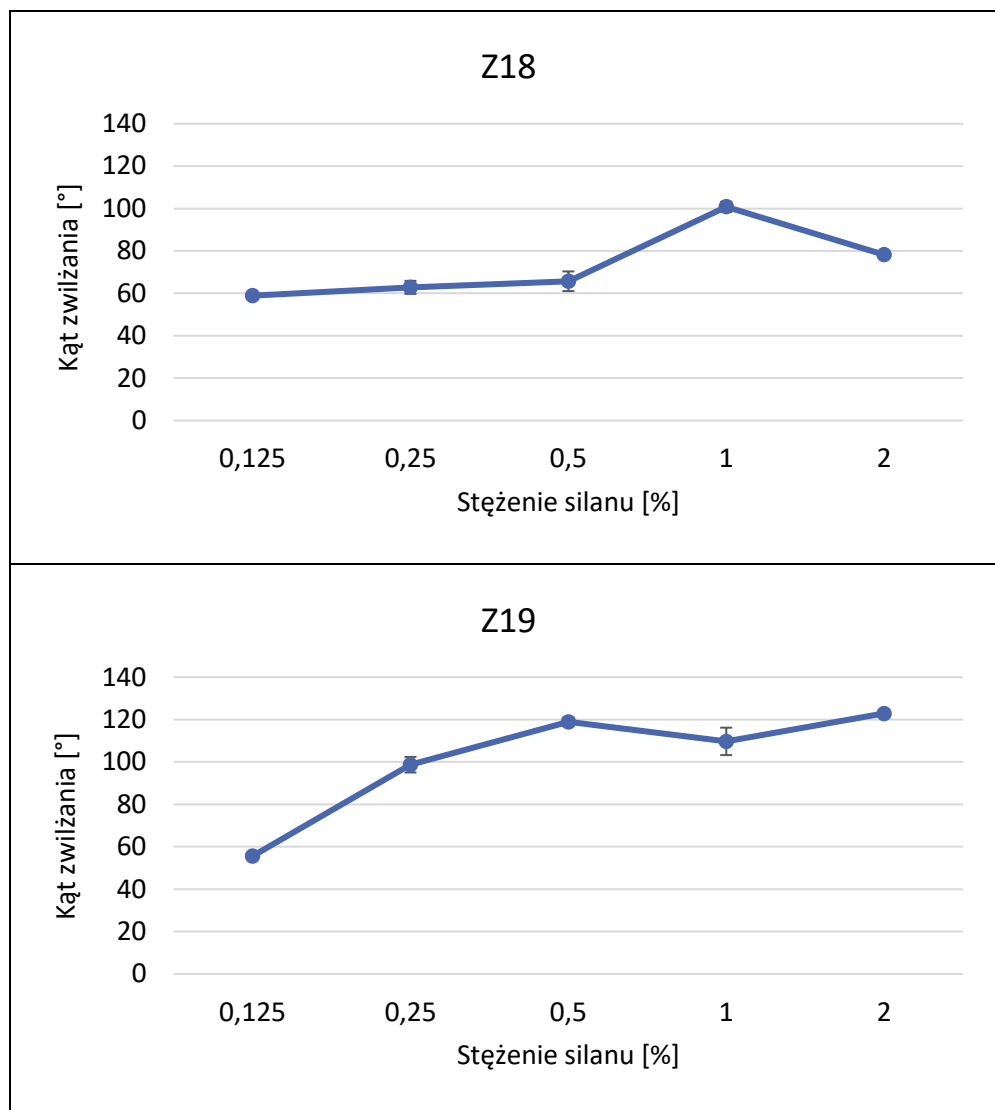
4.3.2. Krzemionki modyfikowane silanami zawierającymi fluor

Korzystając z preparatyki opisanej w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.2.1.), przygotowano powłoki na bazie krzemionek, zsyntetyzowanych z użyciem fluorowanych silanów, funkcjonalizowanych grupami różniącymi się między sobą długością łańcucha i liczbą atomów fluoru. Wzory tych związków przedstawia rys. 34.



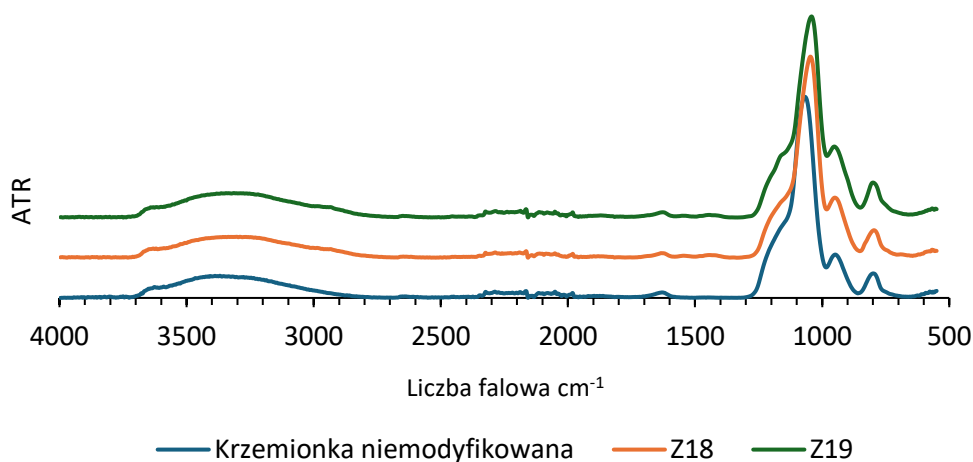
Rys. 34 Wzory strukturalne fluorowanych silanów: Z18 (górze) i Z19 (dół)

Wyniki kątów zwilżania wodą otrzymanych powłok przedstawia rys. 35. Z uzyskanych rezultatów wynika, że krzemionka modyfikowana silanem o większej liczbie atomów fluoru (Z19), pozwoliła na otrzymanie powłok o wyższych kątach zwilżania. W przypadku tej krzemionki, osiągnięcie hydrofobowości nastąpiło już przy dodatku 0,25% silanu, osiągając najwyższy wynik kąta zwilżania przy stężeniu 2%. W przypadku krzemionki Z18, a więc tej modyfikowanej silanem o mniejszej zawartości fluoru, hydrofobowość została osiągnięta tylko dla stężenia 1%. Warto zwrócić uwagę, że najlepszy wynik kąta zwilżania uzyskany dla powłok z użyciem fluorowanych krzemionek ($122,9^\circ$) jest jednak zdecydowanie niższy od wyników uzyskiwanych dla krzemionek funkcjonalizowanych alkilowymi silanami. Można więc uzyskać materiały o bardzo dobrych właściwościach hydrofobowych, bez użycia związków fluorowanych.



Rys. 35 Wykresy zmian kątów zwilżania powłok z krzemionkami modyfikowanymi fluorowanymi silanami, w zależności od użytego stężenia

Pozostałe po nałożeniu powłok krzemionki odparowano i wysuszono, a następnie wykonano ich analizę spektroskopową FT-IR, której wyniki przedstawia rys. 36.



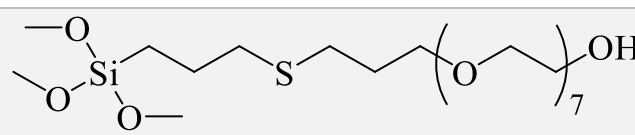
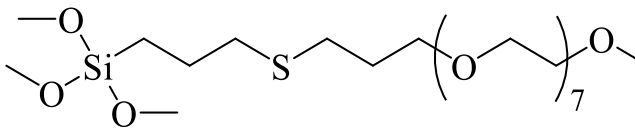
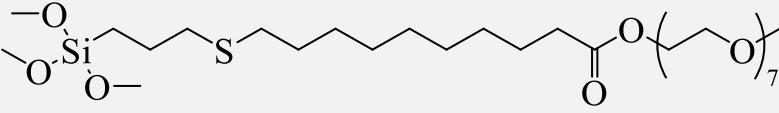
Rys. 36 Widma FT-IR krzemionek z fluorowanymi silanami oraz krzemionki niemodyfikowanej

Otrzymanie krzemionek modyfikowanych związkami Z18 i Z19 potwierdza obecność bardzo niskiej intensywności pasma w zakresie 3000-2850 cm^{-1} , pochodzącego od drgań rozciągających wiązanie C-H. Pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązanie C-F, pokrywa się z pasmem absorpcji występującym w przedziale ok. 1150-1000 cm^{-1} , pochodzącym od drgań rozciągających grupy Si-O-Si. W przypadku wszystkich krzemionek, w zakresie 3670-3000 cm^{-1} , obserwuje się pasmo absorpcyjne pochodzące od drgań rozciągających grupy O-H.

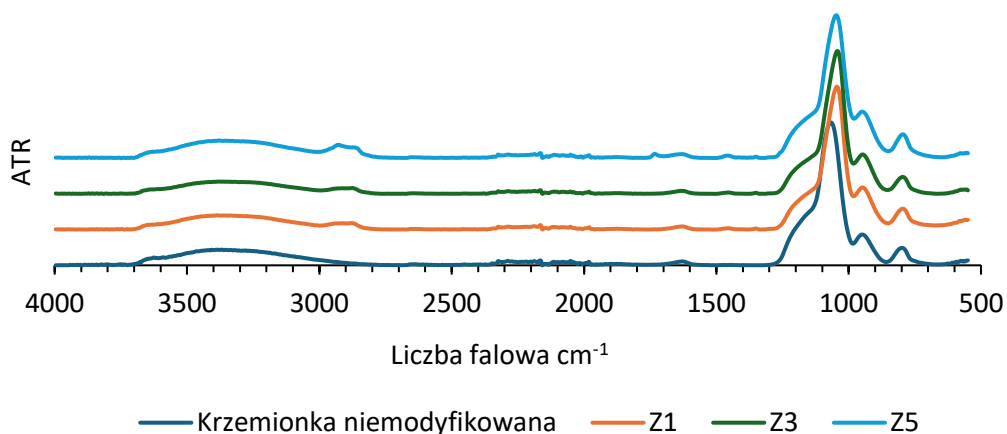
4.3.3. Krzemionki modyfikowane silanami o właściwościach hydrofilowych

Krzemionki modyfikowane związkami o właściwościach hydrofilowych, których wzory strukturalne oraz przypisane im oznaczenia przedstawia tabela 24, zostały przygotowane wg preparatyki opisanej w Części doświadczalnej (rozdz. 3.3.2.1.). Silanów użyto w stężeniu 0,5%.

Tabela 24 Wzory strukturalne związków hydrofilowych wykorzystanych do otrzymania modyfikowanych krzemionek

Oznaczenie	Wzór strukturalny
Z1	
Z3	
Z5	

Wszystkie trzy powłoki, uzyskane poprzez nałożenie na szkło otrzymanych krzemionek, wykazywały bardzo dobre właściwości hydrofilowe. Kąty zwilżania wodą nie były możliwe do zmierzenia, ponieważ kropla wody błyskawicznie rozlewała się po powierzchni. Skuteczność przeprowadzonej modyfikacji potwierdzono poprzez wykonanie widm FT-IR krzemionek, po odparowaniu pozostałości rozpuszczalnika i wysuszeniu (rys. 37).



Rys. 37 Widma FT-IR krzemionek z silanami o właściwościach hydrofilowych oraz krzemionki niemodyfikowanej

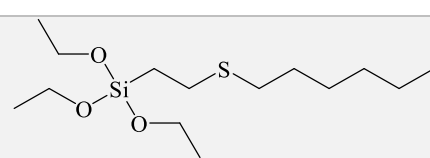
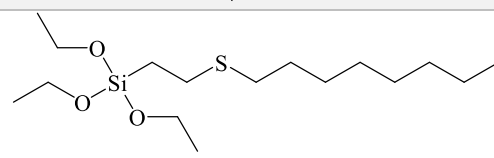
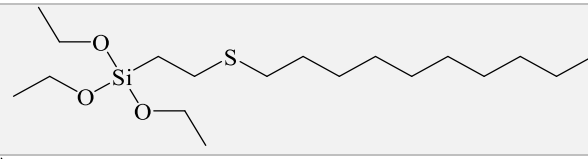
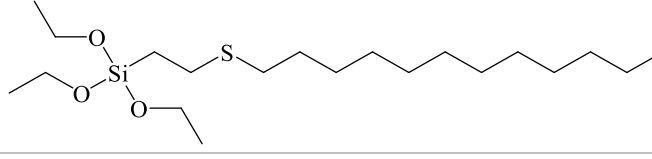
Na widmach FT-IR wszystkich trzech otrzymanych modyfikowanych krzemionek oraz krzemionki niefunkcjonalizowanej, widoczne jest szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie $3670\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających grupy O-H.

Skuteczność modyfikacji krzemionek związkami Z1, Z3, Z5 potwierdza występowanie pasma w zakresie 3000-2850 cm^{-1} pochodzącego od drgań rozciągających wiązania C-H, a którego brak na widmie krzemionki niemodyfikowanej. Na widmie krzemionki z silanem Z5 obserwuje się także obecność pasma drgań rozciągających od wiązania C=O, przy liczbie falowej ok. 1735 cm^{-1} . W przypadku wszystkich krzemionek, występują pasma absorpcji w zakresie ok. 1150-1000 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy Si-O-Si.

4.3.4. Dwuetapowa modyfikacja powłok z krzemionkami

Szklane płytki, z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami z niemodyfikowanej krzemionki zsyntetyzowanej wg preparatyki z rozdziału 3.3.2.1 oraz krzemionek komercyjnych (3.3.2.3), poddano dalszej modyfikacji. W tym celu przygotowano 5% roztwory organofunkcyjnych silanów Z14-Z17 (tabela 25) w 99,8% etanolu, które następnie nałożono na płytki pokryte krzemionkami. Wykorzystano metodę powlekania zanurzeniowego oraz nakładania powłok w myjce ultradźwiękowej. Otrzymane powłoki suszono przez 3 h w 150°C, po czym zmierzono ich kąty zwilżania wodą.

Tabela 25 Wzory strukturalne związków użytych do modyfikowania szklanych płytek pokrytych krzemionkami

Oznaczenie	Wzór strukturalny
Z14	
Z15	
Z16	
Z17	

Zmodyfikowane zostały powłoki przygotowane z następujących krzemionek:

1. Dostępnej handlowo krzemionki AEROSIL 130 V (wielkość cząstek 16 nm), nałożonej jak opisano w podrozdziale 3.3.2.3,
2. Dostępnej handlowo krzemionki AEROSIL 300 (wielkość cząstek 7 nm), nałożonej jak opisano w podrozdziale 3.3.2.3,
3. Zsyntetyzowanej, jak w podrozdziale 3.3.2.1. krzemionki bez dodatku silanu, nałożonej w myjce ultradźwiękowej z roztworu,
4. Zsyntetyzowanej, jak w podrozdziale 3.3.2.1. krzemionki bez dodatku silanu, wysuszonej i nałożonej tak jak krzemionki komercyjne (rozdz. 3.3.2.3),

oraz, dla porównania, roztwór modyfikujący nałożono na:

5. oczyszczoną, niemodyfikowaną płytkę mikroskopową.

Zastosowano następujące sposoby nakładania roztworu modyfikującego na powierzchnię krzemionek:

- I. Powlekanie zanurzeniowe, czas: 30 s, ilość powtórzeń: 1, prędkość: 150 mm/min,
- II. Powlekanie zanurzeniowe, czas: 30 s, ilość powtórzeń: 3, prędkość: 150 mm/min,
- III. Powlekanie zanurzeniowe, czas: 15 min, ilość powtórzeń: 1, prędkość: 10 mm/min,
- IV. Myjka ultradźwiękowa, czas: 15 min.

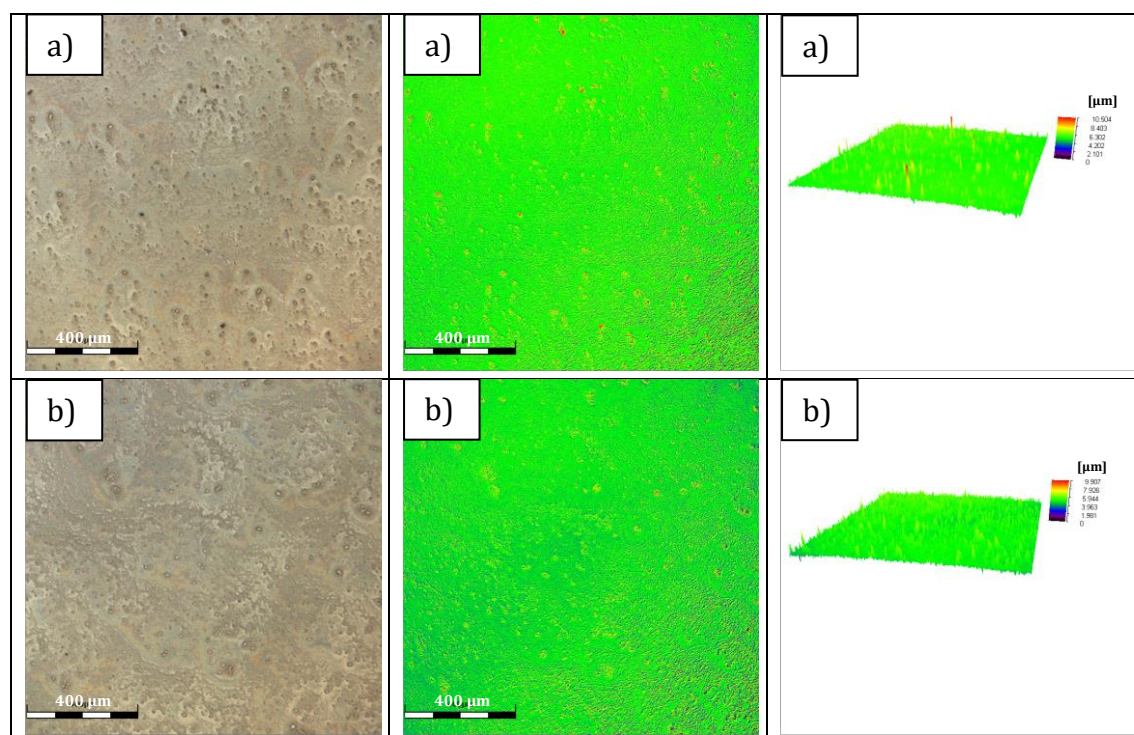
Wyniki kątów zwilżania otrzymanych powłok modyfikowanych silanami Z14-Z17, na czterech powłokach krzemionkowych (1.-4.) oraz płytce bez krzemionki (5.), nałożonych wg sposobów I. – IV. przedstawia tabela 26. Pierwszą rzeczą, którą można zaobserwować jest to, że obecność krzemionki, w większości wypadków, korzystnie wpływa na wartości kątów zwilżania, pozwalając uzyskać wyższe wyniki, niż w przypadku powłok na płytkach szklanych bez krzemionki. Spośród czterech badanych metod nakładania, najslabiej wypadły powłoki nanoszone w myjce ultradźwiękowej. W ich przypadku właściwie nie było większych różnic w kątach zwilżania między powierzchniami pokrytymi krzemionką, a tymi bez niej. Większa ilość powtórzeń, w metodzie powlekania zanurzeniowego przez czas 30 sekund, sprawdziła się tylko w przypadku szkła pokrytego wcześniej krzemionką AEROSIL 300, pozwalając na otrzymanie wyższych wyników kątów zwilżania, niż podczas jednokrotnego zanurzania w tym samym czasie.

Tabela 26 Wyniki kątów zwilżania powłok krzemionkowych modyfikowanych silanami Z14-Z17

	Krzemionka				
Metoda	1.	2.	3.	4.	5.
	Kąt zwilżania [°]				
	Z14				
I.	96,7 ± 1,8	89,7 ± 3,9	118,0 ± 4,6	97,3 ± 0,8	84,2 ± 1,0
II.	97,8 ± 3,2	101,8 ± 4,3	122,6 ± 3,2	97,3 ± 1,9	85,4 ± 0,4
III.	101,9 ± 2,2	102,0 ± 5,5	114,9 ± 3,0	98,2 ± 0,8	84,8 ± 0,3
IV.	87,4 ± 2,2	86,4 ± 1,6	86,3 ± 1,28	85,7 ± 1,3	83,4 ± 0,8
	Z15				
I.	106,2 ± 1,7	108,4 ± 3,0	118,4 ± 2,5	98,8 ± 3,6	87,7 ± 1,1
II.	107,2 ± 2,1	113,1 ± 2,3	118,1 ± 3,4	98,6 ± 1,4	86,6 ± 1,7
III.	110,8 ± 4,6	96,0 ± 5,1	117,0 ± 6,1	99,2 ± 3,2	88,1 ± 1,6
IV.	82,3 ± 1,0	83,2 ± 0,7	91,4 ± 12,7	83,8 ± 1,0	84,3 ± 1,6
	Z16				
I.	123,0 ± 1,7	79,8 ± 6,0	110,2 ± 4,1	101,6 ± 2,4	86,2 ± 1,6
II.	112,0 ± 2,7	115,1 ± 14,4	111,8 ± 3,9	102,0 ± 1,6	85,7 ± 1,0
III.	121,3 ± 2,8	121,2 ± 3,2	113,5 ± 3,6	103,6 ± 1,0	85,4 ± 3,1
IV.	82,9 ± 0,8	81,7 ± 0,76	84,2 ± 4,5	82,8 ± 0,7	81,6 ± 0,5
	Z17				
I.	111,9 ± 1,0	81,9 ± 7,2	110,8 ± 2,9	101,9 ± 2,4	84,9 ± 2,2
II.	110,8 ± 3,7	94,1 ± 9,2	112,5 ± 2,9	101,6 ± 0,8	84,8 ± 1,3
III.	107,2 ± 7,7	54,4 ± 4,8	114,2 ± 1,0	104,3 ± 1,3	85,1 ± 1,9
IV.	83,2 ± 0,9	82,8 ± 0,9	82,4 ± 1,2	81,4 ± 0,9	80,8 ± 1,1

W większości pozostałych przypadków, większa ilość powtórzeń nie powodowała znacznej różnicy w otrzymywanych wartościach kątów zwilżania. Porównując dwie komercyjne krzemionki – AEROSIL 130 V i AEROSIL 300 – największe różnice, na korzyść tej pierwszej, są widoczne w przypadku pokrycia ich roztworem związku Z16 (metoda I.) oraz silanem Z17 (metoda III.). W pozostałych przypadkach różnice w wartościach kątów zwilżania są zazwyczaj mniejsze, a w kilku próbkach to powłoka na bazie AEROSILU 300 charakteryzowała się wyższym kątem zwilżania. Dla powierzchni pokrytych zsyntetyzowaną krzemionką, nałożoną prosto z roztworu (3.), najwyższe kąty zwilżania osiągnięto po modyfikacji ich związkami Z14 i Z15. Porównując powłoki otrzymane z użyciem zsyntetyzowanej krzemionki nałożonej z roztworu (3.), a tej odparowanej i wysuszonej (4.), wyższe kąty zwilżania osiągnięto po modyfikacji tej pierwszej, bez względu na użyty silan.

Powłoki z krzemionkami AEROSIL 130 V i AEROSIL 300, pokryte silanem Z16 metodą powlekania zanurzeniowego (I.), poddano analizie morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu konfokalnego. Rezultaty tych badań zostały przedstawione na rys.38.



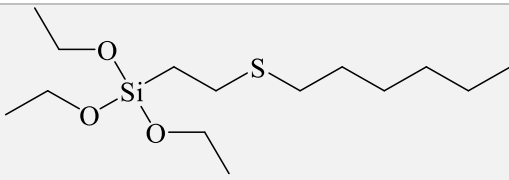
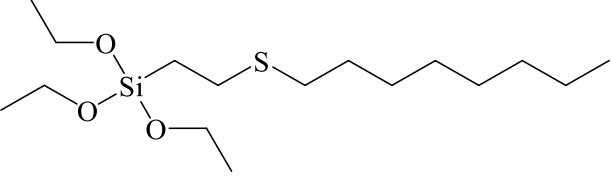
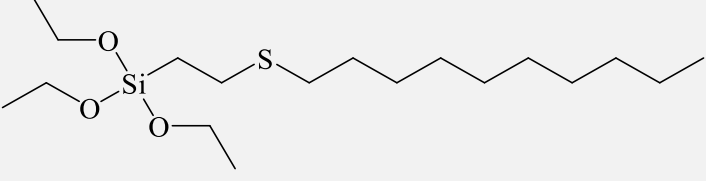
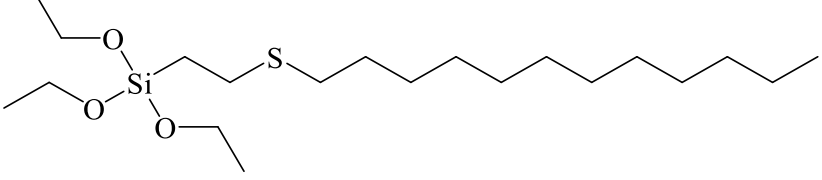
Rys. 38 Obrazy z mikroskopu konfokalnego próbek pokrytych a) krzemionką AEROSIL 130 V, b) krzemionką AEROSIL 300 i zmodyfikowanych silanem Z16 metodą powlekania zanurzeniowego (I.)

W przypadku obu próbek można zaobserwować, że krzemionka została nałożona dość równomiernie, o czym świadczy jednolity, jasnozielony kolor na obrazie mikroskopowym. Gdzieś tam są zauważalne małe skupiska cząstek, które w większej ilości występują w przypadku powierzchni pokrytej krzemionką AEROSIL 130 V. Także w przypadku tej próbki można zaobserwować więcej nierówności powierzchni powyżej 8 μm , niż w przypadku płytki pokrytej krzemionką AEROSIL 300. Może to wynikać z tego, że cząstki krzemionki AEROSIL 130 V są większe (16 nm) od cząstek krzemionki AEROSIL 300 (7 nm). Parametry S_q są bardzo zbliżone dla obu próbek i wynoszą: dla próbki z krzemionką AEROSIL 130 V $S_q = 0,944 \mu\text{m}$, dla płytki pokrytej krzemionką AEROSIL 300 $S_q = 0,928 \mu\text{m}$. Nieznacznie wyższy parametr chropowatości dla powłoki na bazie krzemionki AEROSIL 130 V potwierdza wcześniejszą obserwację dotyczącą większej liczby wyższych nierówności powierzchni. Pomimo tego, że parametry chropowatości są bardzo zbliżone, to jednak otrzymane kąty zwilżania tych powłok ($123,0^\circ$ dla powierzchni pokrytej krzemionką AEROSIL 130 V i $79,8^\circ$ dla powłoki otrzymanej z wykorzystaniem krzemionki AEROSIL 300) pokazują, że nawet niewielka różnica w morfologii powierzchni może mieć znaczenie dla właściwości zwilżających materiału.

4.3.5. Modyfikacja krzemionek dostępnych handlowo

Dwie krzemionki dostępne handlowo – AEROSIL 130 V i AEROSIL 300, poddano modyfikacji zgodnie z preparatyką opisaną w Części doświadczalnej, w podrozdziale 3.3.2.2. Jako czynników modyfikujących użyto związków Z14 – Z17, których wzory strukturalne przedstawia tabela 27.

Tabela 27 Wzory strukturalne związków użytych do modyfikowania krzemionki dostępnej handlowo

Oznaczenie	Wzór strukturalny
Z14	
Z15	
Z16	
Z17	

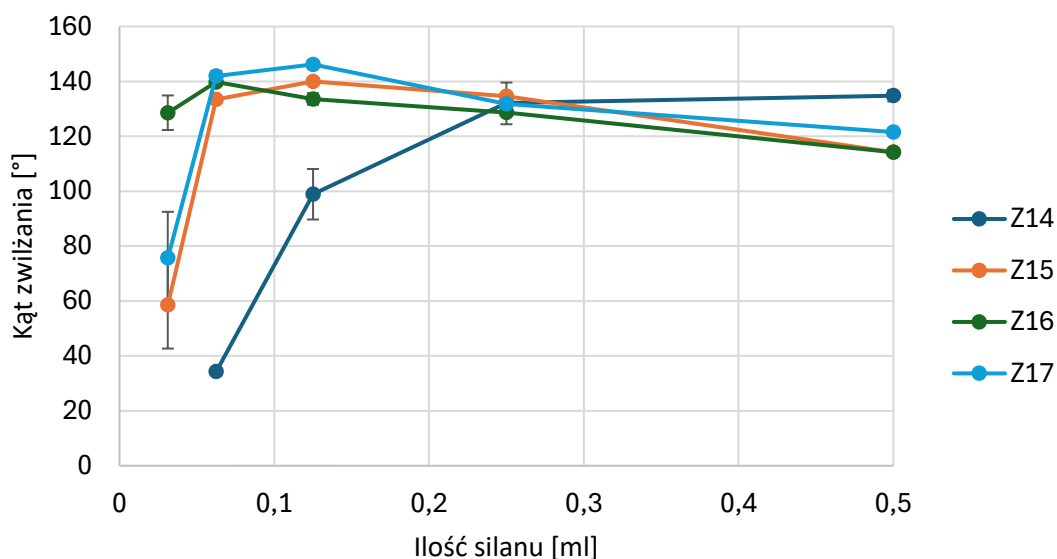
4.3.5.1. Krzemionka AEROSIL 130 V

Wyniki kątów zwilżania zmierzonych dla powłok z krzemionką AEROSIL 130 V, modyfikowaną związkami Z14-Z17 oraz krzemionki niemodyfikowanej przedstawia tabela 28. Pomiar kąta zwilżania wodą dla powłoki z krzemionką niemodyfikowaną (K0) był niemożliwy do wykonania, z powodu natychmiastowego rozlewania się kropli po jej powierzchni, stąd został oznaczony w tabeli jako 0*. Można więc zauważyć, że nawet najmniejszy dodatek długołańcuchowego silanu spowodował zwiększenie otrzymywanych kątów zwilżania. Najwyższą wartość tego parametru osiągnięto dla krzemionki AEROSIL 130 V, modyfikowanej związkiem Z17 w ilości 0,125 ml (146,2°). Najniższe kąty zwilżania wykazały krzemionki modyfikowane silanem o najkrótszym łańcuchu alkilowym (Z14). Ze względu na to, że już przy ilości 0,0625 ml osiągnięto niski kąt zwilżania, odstąpiono od przygotowania krzemionki z tym silanem o jeszcze mniejszym stężeniu.

Tabela 28 Wyniki kątów zwilżania modyfikowanej krzemionki AEROSIL 130 V, w zależności od ilości użytego silanu

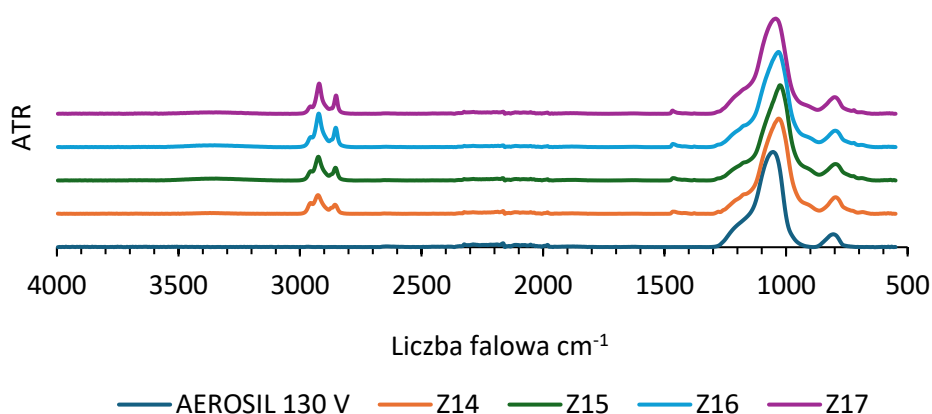
	Ilość silanu [ml]					
	0	0,03125	0,0625	0,125	0,25	0,5
Silan		Kąt zwilżania [°]				
Z14	-	-	34,3 ± 1,3	98,9 ± 9,2	132,2 ± 1,2	134,8 ± 2,1
Z15	-	58,6 ± 15,9	133,5 ± 0,5	140,0 ± 1,3	134,6 ± 5,0	114,2 ± 1,4
Z16	-	128,6 ± 6,3	139,8 ± 1,2	133,6 ± 2,1	128,7 ± 4,3	114,2 ± 1,3
Z17	-	75,7 ± 16,8	142,0 ± 1,8	146,2 ± 1,6	131,8 ± 1,2	121,6 ± 1,3
K0	0*	-	-	-	-	-

Wszystkie zmiany kątów zwilżania ilustruje wykres przedstawiony na rys. 39. Wykres ten pokazuje, że wraz ze wzrostem ilości dodanego silanu, kąty zwilżania rosną do momentu, w którym taka powłoka uzyskuje najwyższy wynik kąta zwilżania. Następnie wraz ze zwiększaniem się ilości dodawanego silanu, wartości otrzymywanych kątów zwilżania powoli maleją.



Rys. 39 Zmiany wartości kątów zwilżania w zależności od ilości użytego silanu

W celu potwierdzenia skutecznej modyfikacji krzemionek AEROSIL 130 V, wysuszone krzemionki poddano analizie FT-IR. Rys. 40 przedstawia widma FT-IR krzemionek uzyskanych w wyniku modyfikacji silanami Z14-Z17 w ilości 0,5 ml.



Rys. 40 Widma FT-IR modyfikowanych krzemionek AEROSIL 130 V

Na widmach FT-IR krzemionki AEROSIL 130 V modyfikowanej silanami Z14-Z17 obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C-H w zakresie 3000-2850 cm^{-1} oraz drgań deformacyjnych grupy CH_2 przy liczbie falowej ok. 1460 cm^{-1} . W przypadku wszystkich krzemionek, w zakresie ok. 1150-1000 cm^{-1} , obserwuje się pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy Si-O-Si.

4.3.5.2. Krzemionka AEROSIL 300

W tabeli 29 zebrano wyniki kątów zwilżania powłok otrzymanych przez modyfikację powierzchni szkła krzemionką AEROSIL 300, funkcjonalizowaną silanami Z14-Z17 oraz krzemionki niemodyfikowanej.

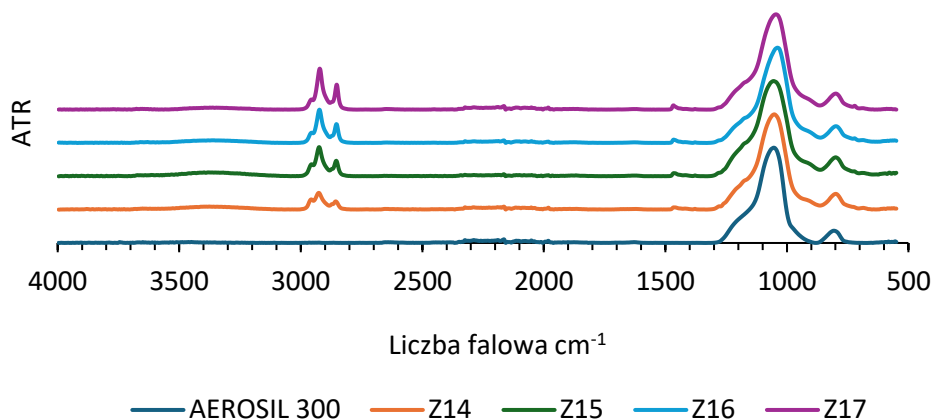
Tabela 29 Wyniki kątów zwilżania modyfikowanej krzemionki AEROSIL 300, w zależności od ilości użytego silanu

	Ilość silanu [ml]				
	0	0,125	0,25	0,5	1
Silan		Kąt zwilżania [°]			
Z14	-	36,9 ± 2,5	128,5 ± 1,3	86,9 ± 26,9	-
Z15	-	135,8 ± 1,4	121,5 ± 7,9	108,4 ± 2,8	-
Z16	-	-	89,6 ± 4,7	106,2 ± 3,3	106,2 ± 1,8
Z17	-	-	103,8 ± 3,9	111,0 ± 1,8	103,3 ± 1,4
K0	14,8 ± 2,9	-	-	-	-

W przypadku tej krzemionki, jej niemodyfikowana wersja pozwala na otrzymanie powłoki o kącie zwilżania $14,8^\circ$. Generalnie, powłoki z krzemionką AEROSIL 300 modyfikowaną związkami Z14-Z17 wykazywały niższe kąty zwilżania, niż analogiczne powłoki z krzemionką AEROSIL 130 V. Najwyższy kąt zwilżania otrzymano dla krzemionki modyfikowanej silanem Z15 w ilości 0,125 ml ($135,8^\circ$). Można zauważyć, że w przypadku krzemionki AEROSIL 300, im dłuższym łańcuchem alkilowym charakteryzuje się silan użyty do jej modyfikacji, tym niższe kąty zwilżania są możliwe do uzyskania.

Różnice w kątach zwilżania pomiędzy krzemionkami AEROSIL 130 V i AEROSIL 300 mogą wynikać z odmiennej wielkości ich cząstek. AEROSIL 130 V charakteryzuje się cząstkami o wielkości 16 nm, natomiast AEROSIL 300 cząstkami w rozmiarze 7 nm. Można wysnuć wniosek, że modyfikacja większych cząstek pozwala na otrzymanie powłok o wyższych kątach zwilżania.

W celu potwierdzenia skutecznej modyfikacji, wykonano widma FT-IR wysuszonych krzemionek AEROSIL 300, funkcjonalizowanych silanami Z14-Z17 w ilości 0,5 ml (rys. 41).



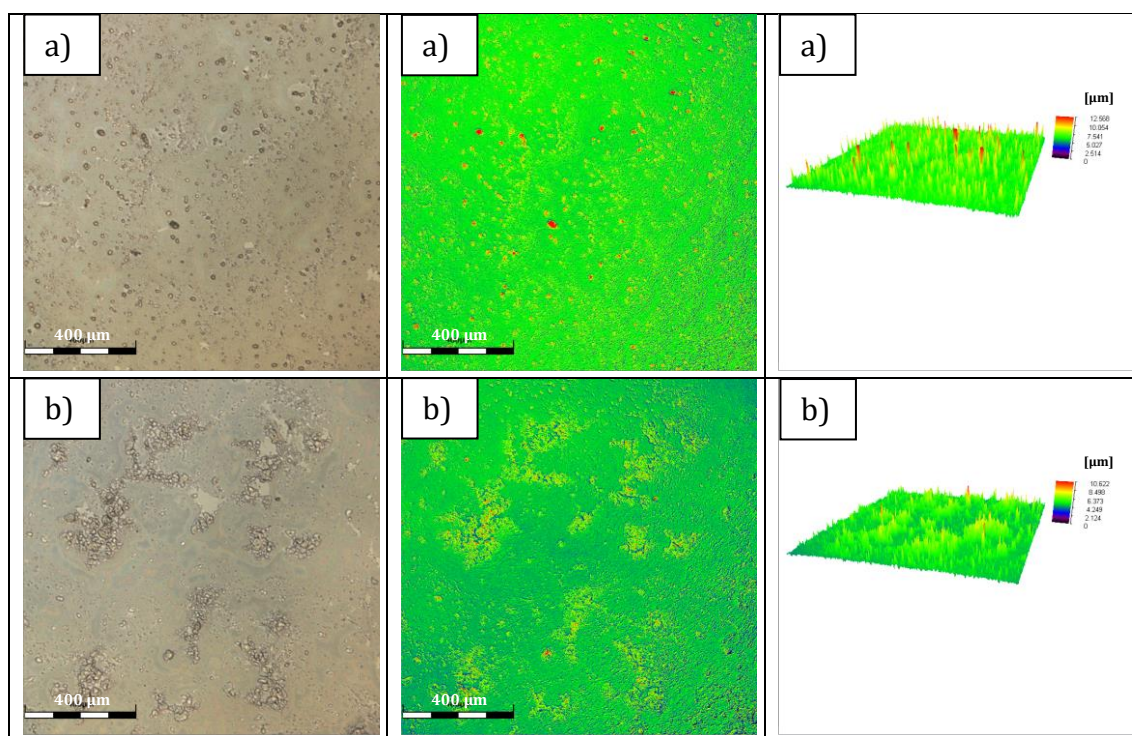
Rys. 41 Widma FT-IR modyfikowanych krzemionek AEROSIL 300

Na widmach FT-IR wszystkich czterech modyfikowanych krzemionek obserwuje się pasmo absorpcyjne w zakresie $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C-H oraz pasmo odpowiadające drganiom deformacyjnym grupy CH_2 przy liczbie falowej ok. 1460 cm^{-1} . W przypadku wszystkich krzemionek

występują pasma absorpcji w zakresie ok. 1150-1000 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy Si-O-Si.

4.3.5.3. Badanie morfologii powierzchni

Rys. 42 przedstawia obrazy powierzchni, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego, płytek szklanych pokrytych krzemionkami AEROSIL 130 V i AEROSIL 300, modyfikowanymi 0,5 ml silanu Z14. Powierzchnia szkła pokryta krzemionką AEROSIL 130 V charakteryzuje się wieloma nierównościami większymi od 10 μm . Są one tworzone przez niewielkie, pojedyncze skupiska cząstek, podczas gdy pozostała krzemionka jest rozłożona dość równomiernie.



Rys. 42 Obrazy z mikroskopu konfokalnego a) płytki pokrytej krzemionką AEROSIL 130 V, modyfikowanej silanem Z14 w ilości 0,5 ml; b) płytki szklanej modyfikowanej krzemionką AEROSIL 300 z dodatkiem silanu Z14 w ilości 0,5 ml

Z kolei na obrazach mikroskopowych próbek pokrytych modyfikowaną krzemionką AEROSIL 300 można zaobserwować zdecydowanie większe skupiska cząstek krzemionki, które tworzą swego rodzaju wyspy na powierzchni. Powłoka ta charakteryzuje się również mniejszą wysokością, a także występuje na niej mniej pojedynczych punktów o dużej (powyżej 10 μm) wysokości, w przeciwieństwie do

próbki z AEROSILEM 130 V. Można to wytłumaczyć różnicą w wielkości cząstek poszczególnych krzemionek. Próbka pokryta krzemionką AEROSIL 300 charakteryzuje się parametrem $Sq = 1,108 \mu\text{m}$, który jest niższy od otrzymanego dla próbki pokrytej krzemionką AEROSIL 130 V ($Sq = 1,234 \mu\text{m}$), co potwierdza mniejszą chropowatość powierzchni. Ten niższy parametr chropowatości może tłumaczyć, dlaczego kąt zwilżania w przypadku próbki pokrytej modyfikowaną krzemionką AEROSIL 300 był zdecydowanie niższy ($86,9^\circ$) od powłoki wytworzonej z użyciem krzemionki AEROSIL 130 V ($134,8^\circ$).

Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano metodę otrzymywania powłok o określonych właściwościach powierzchniowych. Zastosowanie procesu zol-żel pozwoliło nie tylko na otrzymanie powierzchni o właściwościach hydrofilowych, ale także na uzyskanie modyfikowanych krzemionek, które nałożone na szkło skutkowały powstaniem powłok o bardzo dobrych, niemal superhydrofobowych właściwościach. Podsumowanie przeprowadzonych badań i wnioski z nich płynące zostaną pokrótce opisane poniżej.

Początkowe badania dotyczące określenia wpływu oczyszczenia powierzchni przed nałożeniem powłoki, na jej końcowe właściwości pokazały, że jest to również ważny etap w procesie modyfikacji. Istotne jest nie tylko samo pozbycie się zanieczyszczeń z powierzchni, które mogą mieć wpływ na jakość powłoki, ale także sposób w jaki to zostanie wykonane. Zaobserwowano bowiem, że końcowe właściwości modyfikowanej powierzchni mogą się różnić od siebie, w zależności od tego jaka mieszanina myjąca została zastosowana do jej oczyszczenia.

Nie mniej ważny jest też sposób nakładania powłoki na powierzchnię. Trudno jest jednak określić jedną uniwersalną metodę, która pozwoliłaby na uzyskiwanie każdorazowo najbardziej optymalnych właściwości. W toku przeprowadzonych badań ustalono, że najlepsze parametry modyfikacji powierzchni należy zawsze indywidualnie dobrać do charakteru otrzymywanej powłoki. W ten sposób okazało się, że do nałożenia powłok hydrofilowych wystarczy przetrzeć powierzchnię szkła ręcznikiem papierowym nasączonym roztworem modyfikującym, a w celu równomiernego zmodyfikowania płytki szklanej funkcjonalizowaną krzemionką, najlepiej zastosować myjkę ultradźwiękową.

Dzięki sprawdzeniu różnych sposobów oczyszczania powierzchni oraz metod jej modyfikacji, możliwe było otrzymanie powłok o właściwościach (super)hydrofilowych i przeciwmgielnych. Porównano właściwości powłok powstałych z użyciem sześciu organofunkcyjnych związków krzemu, różniących się między sobą długością oraz zakończeniem łańcucha polieterowego. Nie zaobserwowano widocznych różnic we właściwościach zwilżających pomiędzy powłokami powstałymi na bazie silanów o różnej liczbie grup etoksylowych.

Podobnie w przypadku różnego zakończenia łańcucha o tej samej liczbie ugrupowań etoksylowych – zarówno silany zakończone grupą hydroksylową, jak i metoksylową, pozwoliły na uzyskanie powłok o bardzo dobrych właściwościach zwilżających. Różnice można było zaobserwować jedynie w przypadku związków, które w swojej strukturze zawierały dłuższy łańcuch alkilowy i grupę estrową. Powłoki uzyskane z użyciem tych silanów początkowo wykazywały wyższe wartości kątów zwilżania, które wraz z czasem przechowywania roztworów, a także gotowych powłok, stopniowo malały.

Otrzymane powłoki hydrofilowe wykazywały bardzo dobre właściwości przeciwmgielne. Co więcej, właściwości te były także trwałe, zarówno jeżeli chodzi o gotowe powłoki na szkle, jak również preparaty przechowywane w warunkach laboratoryjnych. Zbadano właściwości jednego z takich roztworów po ośmiu miesiącach, a uzyskane wyniki potwierdzają dobrą stabilność właściwości hydrofilowych i przeciwmgielnych po takim czasie. W połączeniu z prostą metodą modyfikacji powierzchni, może to mieć duże znaczenie w kontekście ewentualnych praktycznych zastosowań takich roztworów.

W celu sprawdzenia wpływu morfologii powierzchni na jej właściwości, zwiększono jej chropowatość poprzez nałożenie na nią powłok zawierających krzemionki. Były to zarówno krzemionki dostępne handlowo, jak również zsyntetyzowane w procesie zol-żel. Te ostatnie zostały zmodyfikowane związkami krzemoorganicznymi z łańcuchami alkilowymi o różnej długości, grupami fluorowanymi lub zawierającymi ugrupowania polieterowe.

Wszystkie otrzymane powłoki poddano badaniu kątów zwilżania wodą. Uzyskane wyniki wykazały, że już niewielkie stężenie dodanego silanu alkilowego lub fluorowanego pozwala na otrzymanie powierzchni o właściwościach hydrofobowych. Co więcej, lepsze wyniki uzyskano dzięki krzemionkom modyfikowanym związkami o długich łańcuchach alkilowych niż silanami fluorowanymi, co pokazuje, że jest możliwe otrzymywanie powłok o właściwościach wysoce hydrofobowych bez udziału związków fluorowanych. Z kolei krzemionki funkcjonalizowane silanami zawierającymi grupy polieterowe pozwoliły na wytworzenie powłok o właściwościach superhydrofilowych.

Porównując właściwości powłok, które powstały dwuetapowo, tj. w wyniku funkcjonalizacji wcześniej nałożonych na powierzchnię krzemionek niemodyfikowanych oraz szkła bez krzemionki zmodyfikowanego w ten sam sposób można zauważyć, że zwiększenie chropowatości powierzchni w wyniku nałożenia krzemionek pozwala na osiągnięcie znacznie wyższych kątów zwilżania wodą. To potwierdza istotną rolę, jaką odgrywa morfologia powierzchni w procesie otrzymywania powłok o określonych właściwościach.

Wyniki kątów zwilżania uzyskane dla powłok powstałych przez nałożenie zsyntetyzowanej, modyfikowanej krzemionki, w porównaniu do wartości tego parametru uzyskanych dla analogicznych powłok wytworzonych w procesie dwuetapowym pokazały, że ten pierwszy sposób pozwala na otrzymanie powierzchni o lepszych właściwościach odpychających wodę.

Duże znaczenie ma także rozmiar modyfikowanych cząstek. Porównując wyniki kątów zwilżania zmierzone dla powłok przygotowanych z użyciem komercyjnie dostępnych krzemionek AEROSIL 130 V i AEROSIL 300, modyfikowanych silanami o długich łańcuchach alkilowych można zauważyć, że modyfikowane cząstki o większym rozmiarze dają możliwość otrzymania powierzchni o wyższych kątach zwilżania.

Zmierzone przy pomocy mikroskopu konfokalnego parametry chropowatości potwierdzają znaczącą rolę morfologii powierzchni na jej właściwości zwilżające. Jednak nie zawsze większa wartość tego parametru szła w parze z wyższymi kątami zwilżania. Trójwymiarowe obrazy, które pozwoliły na obserwację powstałych nierówności powierzchni pozwalają przypuszczać, że poza samą chropowatością, na zwilżalność powierzchni wpływa również jej równomierność.

Podsumowując:

- opracowano prostą i skuteczną metodę otrzymywania powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych;
- zarówno otrzymane roztwory, jak i przygotowane z nich powłoki, charakteryzowały się dobrą stabilnością, zachowując swoje właściwości podczas przechowywania ich w warunkach laboratoryjnych;

- bardzo dobrymi właściwościami przeciwmgielnymi charakteryzowały się nie tylko powłoki pozostawione w warunkach otoczenia, ale również te przechowywane w niskich temperaturach;
- zmodyfikowane szklane płytki zachowywały doskonałą przejrzystość optyczną, zarówno po poddaniu ich działaniu pary wodnej, jak i po narażeniu na gwałtowną zmianę temperatury;
- jeden z wytypowanych preparatów pozostawiono na osiem miesięcy w warunkach laboratoryjnych, a przygotowane z jego użyciem powłoki nadal wykazywały bardzo dobre właściwości hydrofilowe i przeciwmgielne;
- nieskomplikowany proces przygotowania roztworów, prosta technika nakładania powłok i stabilność właściwości preparatów w czasie to zalety, dzięki którym opracowana metoda otrzymywania powłok o dobrej zwilżalności może znaleźć zastosowanie w praktyce;
- określono wpływ morfologii na właściwości powierzchniowe materiałów;
- zsyntetyzowane krzemionki modyfikowane silanami o długich łańcuchach alkilowych pozwoliły na otrzymywanie powierzchni o niemal superhydrofobowych właściwościach, pokazując jednocześnie, że do wytwarzania takich powłok wcale nie jest potrzebne zastosowanie związków fluorowanych;
- zmodyfikowanie krzemionek związkami zawierającymi grupy polieterowe potwierdziło, że chropowatość powierzchni ma wpływ również na zmniejszanie się wartości kątów zwilżania;
- porównanie wyników kątów zwilżania dla powłok uzyskanych z udziałem krzemionek, z tymi otrzymanymi na czystym szkle pozwoliło stwierdzić, jak istotny wpływ na właściwości zwilżające materiału ma morfologia jego powierzchni.

Wykaz stosowanych skrótów i akronimów

BET – metoda Brunauera-Emmeta-Tallera

BJH – metoda Barretta-Joynera-Halendy

C4FTES – trietoksy(1H,1H,2H,2H-nonafluoroheksylo)silan

CA – contact angle – kąt zwilżania

CVD – chemical vapour deposition – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

EO – grupa etoksyłowa

FAS – (heptadekafluoro-1,1,2,2-tetradecylo)trimetoksysilan

FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

In. – inni

MeOH – metanol

MPTES – merkaptopropylotrietoksysilan

MTES – metylotrietoksysilan

OEG – oligo(glikol etylenowy)

ORMOSIL – organicznie modyfikowana krzemionka

OTES – oktadecylotrietoksysilan

OVPOSS – oktawinyloktasilseskwioksan

PDMS – polidimetylosiloksan

PEG – glikol polietylenowy

PFDT – 1H,1H,2H,2H-perfluorododecylo-1-tiol

PPNT – Poznański Park Naukowo-Technologiczny

Rozdz. – rozdział

SLIPS – slippery liquid-infused porous surface(s)

Sq – średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia

Temp. – temperatura

TEOS – tetraetoksysilan

TMOS – tetrametoksysilan

UV – światło ultrafioletowe

UV-VIS – spektroskopia w świetle ultrafioletowym oraz widzialnym

WCA – water contact angle – kąt zwilżania wodą

Wsp. – współpracownicy

Spis tabel

<i>Tabela 1 Terminologia dotycząca odporności powierzchni na ciecze [8] [9]</i>	14
<i>Tabela 2 Spis stosowanych związków krzemoorganicznych</i>	49
<i>Tabela 3 Spis pozostałych odczynników stosowanych w badaniach</i>	52
<i>Tabela 4 Wyniki kątów zwilżania szklanych płytek umytych różnymi sposobami</i>	60
<i>Tabela 5 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających związki Z3, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami</i>	61
<i>Tabela 6 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających związki Z8, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami</i>	62
<i>Tabela 7 Wyniki kątów zwilżania powłok zawierających n-oktylotrietoksyilan, na powierzchni szkła umytej różnymi sposobami</i>	63
<i>Tabela 8 Wyniki kątów zwilżania powłok otrzymanych w różnych warunkach powlekania zanurzeniowego</i>	64
<i>Tabela 9 Wyniki kątów zwilżania powłok hydrofilowych naniesionych różnymi sposobami</i>	66
<i>Tabela 10 Wyniki kątów zwilżania powłok naniesionych ręcznikiem papierowym</i>	67
<i>Tabela 11 Wzory strukturalne związków o właściwościach hydrofilowych oraz kąty zwilżania powłok uzyskanych z ich udziałem</i>	68
<i>Tabela 12 Wzory strukturalne silanów użytych do przygotowania powłok hydrofilowych</i>	70
<i>Tabela 13 Wartości kątów zwilżania wodą (WCA) powłok P1-P6 oraz szkła niemodyfikowanego</i>	73
<i>Tabela 14 Wyniki kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych preparatami P1-P6, nałożonych od razu po otrzymaniu roztworów (1 dzień) oraz przygotowanych po 3, 5, 10, 20 i 31 dniach przechowywania preparatów w warunkach laboratoryjnych; 0* – kąt zwilżania wodą niemożliwy do zmierzenia z powodu rozlewania się kropli wody po powierzchni powłoki</i>	74
<i>Tabela 15 Wartości kątów zwilżania wodą powłok P1-P6, przygotowanych w dzień otrzymania roztworów oraz po przechowywaniu ich przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych</i>	75
<i>Tabela 16 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami w dniu ich przygotowania</i>	79
<i>Tabela 17 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 3 dni w warunkach laboratoryjnych</i>	81
<i>Tabela 18 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 5 dni w warunkach laboratoryjnych</i>	82
<i>Tabela 19 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 10 dni w warunkach laboratoryjnych</i>	83

<i>Tabela 20 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 20 dni w warunkach laboratoryjnych.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 21 Zdjęcia przedstawiające płytki szklane poddane działaniu pary wodnej, po lewej stronie próbka niemodyfikowana, po prawej stronie płytki modyfikowane roztworami przechowywanymi 31 dni w warunkach laboratoryjnych.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 22 Zdjęcia płytek szklanych poddanych badaniu właściwości przeciwmgielnych po dwóch miesiącach. Po lewej stronie na każdym zdjęciu płytka odniesienia, po prawej płytka modyfikowana</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 23 Wzory strukturalne związków użytych do otrzymania modyfikowanej krzemionki.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 24 Wzory strukturalne związków hydrofilowych wykorzystanych do otrzymania modyfikowanych krzemionek</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 25 Wzory strukturalne związków użytych do modyfikowania szklanych płytek pokrytych krzemionkami</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 26 Wyniki kątów zwilżania powłok krzemionkowych modyfikowanych silanami Z14-Z17</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 27 Wzory strukturalne związków użytych do modyfikowania krzemionki dostępnej handlowo</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 28 Wyniki kątów zwilżania modyfikowanej krzemionki AEROSIL 130 V, w zależności od ilości użytego silanu</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 29 Wyniki kątów zwilżania modyfikowanej krzemionki AEROSIL 300, w zależności od ilości użytego silanu</i>	<i>111</i>

Spis rysunków

Rys. 1 Kropla wody na liściu wilczomlecza białounerwionego (zdjęcie własne)	16
Rys. 2 Przedstawienie kąta zwilżania i energii międzyfazowej [19]	17
Rys. 3 Różne stany zwilżania powierzchni kroplą wody [19]	18
Rys. 4 Porównanie modeli a) Younga, b) Wenzela, c) Cassie-Baxtera [16]	19
Rys. 5 Właściwości samooczyszczające powierzchni superhydrofilowej [36]	25
Rys. 6 Właściwości samooczyszczające powierzchni superydrofobowej [36]	29
Rys. 7 Schematyczne przedstawienie procesu zol-żel [89]	35
Rys. 8 Wzory strukturalne: a) tetrametoksylanu, b) tetraetoksylanu	37
Rys. 9 Reakcje kondensacji w bezwodnym procesie zol-żel: 1) eliminacja halogenku alkilu, 2) eliminacja eteru, 3) eliminacja estru, 4) kondensacja aldolowa [101]	40
Rys. 10 Schematyczne podsumowanie sposobów otrzymywania powłok: a) metoda jednoetapowa, b) metoda dwuetapowa, c) metoda z wykorzystaniem funkcjonalizowanych nanocząstek [108]	45
Rys. 11 Wzór strukturalny związku hydrofilowego Z3	61
Rys. 12 Wzór strukturalny związku Z8	62
Rys. 13 Wzór strukturalny n-oktylotrietoksylanu	63
Rys. 14 Wzory strukturalne związków hydrofilowych Z3 (górną) i Z5 (dół)	65
Rys. 15 Widma FT-IR powłok P1, P3 i P5 oraz szkła niemodyfikowanego	71
Rys. 16 Zdjęcie przedstawiające niemodyfikowaną płytkę szklaną (po lewej) i płytkę pokrytą powłoką P4 (po prawej)	72
Rys. 17 Wykres przepuszczalności światła widzialnego płytki niemodyfikowanej i płytek pokrytych powłokami P1-P6	72
Rys. 18 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych preparatami P1-P6, nałożonych od razu po otrzymaniu roztworów (1 dzień) oraz przygotowanych po 3, 5, 10, 20 i 31 dniach przechowywania preparatów w warunkach laboratoryjnych; θ^* – kąt zwilżania wodą niemożliwy do zmierzenia z powodu rozlewania się kropli wody po powierzchni powłoki	74
Rys. 19 Wykres przedstawiający zmiany wartości kątów zwilżania wodą płytek szklanych pokrytych powłokami P1-P6, przygotowanych w dzień otrzymania roztworów oraz po przechowywaniu ich przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych	76
Rys. 20 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą powłok przechowywanych 21 dni w temperaturze -20°C	77
Rys. 21 Wykres przedstawiający zmiany kątów zwilżania wodą powłok przechowywanych 21 dni w temperaturze 60°C	77
Rys. 22 Widma UV-VIS płytek szklanych pokrytych powłokami P1-P6 oraz niemodyfikowanego szkła, po poddaniu ich działaniu pary wodnej	80
Rys. 23 Zdjęcie przedstawiające działanie pary wodnej na lustro szklane, po stronie lewej pokryte powłoką P4, po stronie prawej niemodyfikowane	87

Rys. 24 Zdjęcie przedstawiające test właściwości przeciwmgielnych niemodyfikowanej płytki szklanej (po lewej) i szkła zmodyfikowanego powłoką P4 (po prawej), po 8 miesiącach przechowywania roztworu w warunkach laboratoryjnych.....	88
Rys. 25 Zdjęcie przedstawiające zachowanie się szklanych płytek po wyjęciu z zamrażarki (-20°C) do temperatury pokojowej (22°C). Po lewej stronie próbka odniesienia, po prawej stronie płytka pokryta preparatem P4.....	88
Rys. 26 Widma UV-VIS powłok P1-P6 oraz niemodyfikowanego szkła, po narażeniu ich na gwałtowną zmianę temperatury.....	89
Rys. 27 Widma FT-IR krzemionek przygotowanych z użyciem związków Z14-Z17 w zależności od użytego stężenia.....	91
Rys. 28 Wykresy zmian kątów zwilżania powłok z krzemionkami, w zależności od użytego stężenia silanu Z14-Z17.....	93
Rys. 29 Fotografie kropli wody na powierzchni szkła z powłoką a) z krzemionki niemodyfikowanej, b) z krzemionki zawierającej związek Z17 w stężeniu 0,125%.....	94
Rys. 30 Obrazy z mikroskopu konfokalnego powierzchni pokrytych modyfikowaną krzemionką z użyciem 0,5% stężenia silanu a) Z14, b) Z15, c) Z16.....	95
Rys. 31 Wykresy przedstawiające udział objętościowy cząstek [%] w zależności od ich wielkości dla krzemionek Z14-Z17.....	96
Rys. 32 Wykres przedstawiający udział objętościowy cząstek [%] w zależności od ich wielkości dla krzemionki niemodyfikowanej.....	97
Rys. 33 Wykresy zależności a) powierzchni właściwej, b) objętości porów, c) średniej średnicy porów od stężenia silanu użytego do modyfikacji krzemionek.....	99
Rys. 34 Wzory strukturalne fluorowanych silanów: Z18 (góra) i Z19 (dół).....	100
Rys. 35 Wykresy zmian kątów zwilżania powłok z krzemionkami modyfikowanymi fluorowanymi silanami, w zależności od użytego stężenia.....	101
Rys. 36 Widma FT-IR krzemionek z fluorowanymi silanami oraz krzemionki niemodyfikowanej.....	102
Rys. 37 Widma FT-IR krzemionek z silanami o właściwościach hydrofilowych oraz krzemionki niemodyfikowanej.....	103
Rys. 38 Obrazy z mikroskopu konfokalnego próbek pokrytych a) krzemionką AEROSIL 130 V, b) krzemionką AEROSIL 300 i zmodyfikowanych silanem Z16 metodą powlekania zanurzeniowego (I.).....	107
Rys. 39 Zmiany wartości kątów zwilżania w zależności od ilości użytego silanu.....	110
Rys. 40 Widma FT-IR modyfikowanych krzemionek AEROSIL 130 V.....	111
Rys. 41 Widma FT-IR modyfikowanych krzemionek AEROSIL 300.....	112
Rys. 42 Obrazy z mikroskopu konfokalnego a) płytki pokrytej krzemionką AEROSIL 130 V, modyfikowanej silanem Z14 w ilości 0,5 ml; b) płytki szklanej modyfikowanej krzemionką AEROSIL 300 z dodatkiem silanu Z14 w ilości 0,5 ml.....	113

Wykaz cytowanej literatury

- [1] T. Dey i D. Naughton, „Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, t. 77, nr 1, ss. 1–27, 2016, doi: 10.1007/s10971-015-3879-x.
- [2] A. S. H. Makhoulf, „Current and advanced coating technologies for industrial applications”, w *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, A. S. H. Makhoulf i I. Tiginyanu, Red., Woodhead Publishing, 2011, ss. 3–23. doi: 10.1533/9780857094902.1.3.
- [3] S. Y. Akuoko i K.-S. Kwon, „Fabrication and Applications of Nature-Inspired Surfaces with Selective Wettability”, *Langmuir*, t. 40, nr 31, ss. 15969–15995, 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.4c00919.
- [4] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, i K. Terpilowski, „Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials”, *Soft Matter*, t. 7, nr 21, ss. 9804–9828, 2011, doi: 10.1039/c1sm05849e.
- [5] K. Manoharan i S. Bhattacharya, „Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations”, *J. Micromanufacturing*, t. 2, nr 1, ss. 59–78, 2019, doi: 10.1177/2516598419836345.
- [6] H. Chu, Z. Liu, T. Ji, C. Yang, i N. Xu, „Recent advances in the preparation of superhydrophobic coatings based on low-surface-energy modifiers: Diversified properties and potential applications”, *Appl. Therm. Eng.*, t. 251, s. 123591, 2024, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2024.123591.
- [7] W. Luo i M. Li, „Recent Advances in Fabrication of Durable, Transparent, and Superhydrophobic Surfaces”, *Nanomaterials*, t. 13, nr 16, s. 2359, 2023, doi: 10.3390/nano13162359.
- [8] B. Bhushan, „Roughness-Induced Superliquiphilic/phobic Surfaces: Lessons from Nature”, w *Biomimetics*, Springer, 2016, ss. 23–33. doi: 10.1007/978-3-319-28284-8.
- [9] L. Chirila i A. Danila, „Hydrophobic and Oleophobic Finishes for Textiles”, w *Innovative and Emerging Technologies for Textile Dyeing and Finishing*, L. J. Rather, A. Haji, i M. Shabbir, Red., Wiley-Scrivener, 2021, ss. 325–372. doi: 10.1002/9781119710288.ch12.
- [10] G. Barati Darband, M. Aliofkhaezai, S. Khorsand, S. Sokhanvar, i A. Kaboli, „Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability”, *Arab. J. Chem.*, t. 13, nr 1, ss. 1763–1802, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.01.013.
- [11] A. Raju, D. Samanta, i K. Rajendrakumar, „A Review of Recent Advances in the Development of Superhydrophobicity over Various Substrate Surfaces Using Polymers”, *ChemistrySelect*, t. 8, nr 17, 2023, doi: 10.1002/slct.202204262.
- [12] W. Barthlott i C. Neinhuis, „Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta*, t. 202, nr 1, ss. 1–8, 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [13] Z. Guo i W. Liu, „Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure”, *Plant Sci.*, t. 172, nr 6, ss. 1103–1112, 2007, doi: 10.1016/j.plantsci.2007.03.005.
- [14] M. Koch i N. de Jonge, „Contact Angle Analysis of Water Microdroplets on Leaf Surfaces by In-Situ Scanning Electron Microscopy (SEM)”, w *Advances in Imaging and Electron Physics*, P. W. Hawkes, Red., Academic Press, 2013, ss. 193–195.
- [15] X. Gao i L. Jiang, „Water-repellent legs of water striders”, *Nature*, t. 432, nr 7013, s. 36, 2004, doi: 10.1038/432036a.
- [16] Y. Deng *i in.*, „Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-

- water separation”, *J. Clean. Prod.*, t. 266, s. 121624, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121624.
- [17] M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, i L. Jiang, „Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface”, *Adv. Mater.*, t. 21, nr 6, ss. 665–669, 2009, doi: 10.1002/adma.200801782.
- [18] T. Young, „An Essay on the Cohesion of Fluids”, *Philos. Trans. R. Soc. London*, t. 95, ss. 65–87, 1805.
- [19] R. A. Sathya i C. Ponraj, „Superhydrophobic route of fabricating antireflective, self-cleaning, and durable coatings for solar cell applications”, *J. Coatings Technol. Res.*, t. 21, nr 1, ss. 1–30, 2024, doi: 10.1007/s11998-023-00843-x.
- [20] A. Hooda, M. S. Goyat, J. K. Pandey, A. Kumar, i R. Gupta, „A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings”, *Prog. Org. Coatings*, t. 142, s. 105557, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105557.
- [21] R. N. Wenzel, „Resistance of solid surfaces to wetting by water”, *Ind. Eng. Chem.*, t. 28, nr 8, ss. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [22] A. B. D. Cassie i S. Baxter, „Wettability of Porous Surfaces”, *Trans. Faraday Soc.*, t. 40, nr 5, ss. 546–551, 1944.
- [23] M. Lundgren, N. L. Allan, i T. Cosgrove, „Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces”, *Langmuir*, t. 23, nr 3, ss. 1187–1194, 2007, doi: 10.1021/la060712o.
- [24] R. J. Crawford, E. P. Ivanova, i H. K. Webb, „The Design of Superhydrophobic Surfaces”, w *Superhydrophobic Surfaces*, Elsevier, 2015, ss. 27–49. doi: 10.1016/B978-0-12-801109-6.00003-3.
- [25] L. Zhang, N. Zhao, i J. Xu, „Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: A review”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, t. 28, nr 8–9, ss. 769–790, 2014, doi: 10.1080/01694243.2012.697714.
- [26] R. Jafari, S. Asadollahi, i M. Farzaneh, „Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, t. 33, nr 1, ss. 177–200, 2013, doi: 10.1007/s11090-012-9413-9.
- [27] Y. Y. Yan, N. Gao, i W. Barthlott, „Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, t. 169, nr 2, ss. 80–105, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2011.08.005.
- [28] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, i M. I. Newton, „Progress in superhydrophobic surface development”, *Soft Matter*, t. 4, nr 2, s. 224, 2008, doi: 10.1039/b712575p.
- [29] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, i X. Li, „Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions”, *J. Coatings Technol. Res.*, t. 13, nr 1, ss. 11–29, 2016, doi: 10.1007/s11998-015-9744-6.
- [30] P. Nguyen-Tri i in., „Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review”, *Prog. Org. Coatings*, t. 132, ss. 235–256, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.03.042.
- [31] J. Son i in., „A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, t. 98, ss. 46–51, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.10.011.
- [32] Y. Zhu i in., „A transparent hydrophilic coating for long-lasting anti-fogging with self-cleaning and antibacterial properties”, *Chem. Eng. J.*, t. 496, s. 153773, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.153773.
- [33] J. Yoon i in., „Tailoring the Hydrophilicity for Delayed Condensation Frosting in Antifogging Coatings”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 14, nr 30, ss. 35064–35073, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c07316.

- [34] X. Lin, M. Yang, H. Jeong, M. Chang, i J. Hong, „Durable superhydrophilic coatings formed for anti-biofouling and oil-water separation”, *J. Memb. Sci.*, t. 506, ss. 22–30, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.01.035.
- [35] J. Zhang i S. J. Severtson, „Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, t. 28, nr 8–9, ss. 751–768, 2014, doi: 10.1080/01694243.2012.697725.
- [36] S. Nishimoto i B. Bhushan, „Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity”, *RSC Adv.*, t. 3, nr 3, ss. 671–690, 2013, doi: 10.1039/c2ra21260a.
- [37] W. Tarełko, „Porastanie biologiczne podwodnych części jednostek pływających”, *Inżynieria Morska i Geotech.*, t. 2, nr 2, ss. 159–165, 2014.
- [38] I. R. Durán i G. Laroche, „Current trends, challenges, and perspectives of anti-fogging technology: Surface and material design, fabrication strategies, and beyond”, *Prog. Mater. Sci.*, t. 99, ss. 106–186, 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.09.001.
- [39] N. Herbots *i in.*, „Super-Hydrophilic, Bio-compatible Anti-Fog Coating for Lenses in Closed Body Cavity Surgery: VitreOx™ - Scientific Model, In Vitro Experiments and In Vivo Animal Trials”, *MRS Adv.*, t. 1, nr 29, ss. 2141–2146, 2016, doi: 10.1557/adv.2016.474.
- [40] I. F. Wahab, A. R. Bushroa, S. Wee Teck, T. T. Azmi, M. Z. Ibrahim, i J. W. Lee, „Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review”, *J. Mater. Res. Technol.*, t. 23, ss. 687–714, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.015.
- [41] J. Qin i H. Lu, „A review of self-cleaning coatings for solar photovoltaic systems: theory, materials, preparation, and applications”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, t. 30, nr 40, ss. 91591–91616, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-28550-5.
- [42] R. Wang *i in.*, „Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, t. 338, ss. 431–432, 1997, doi: 10.1038/41233.
- [43] Y. Jiang, Y. Li, X. Wang, L. Piao, Z. Shi, i Z. Cui, „Fabrication of new transparent and hydrophilic hybrid anti-fog coating from silane coupler modified by polyethylene glycols”, *Chem. Res. Chinese Univ.*, t. 33, nr 1, ss. 150–154, 2017, doi: 10.1007/s40242-017-6188-9.
- [44] T. Maeda, T. Sugimoto, T. Hamada, D. Katsura, S. Mineoi, i J. Ohshita, „Highly Durable Antifogging Materials Based on Polysilsesquioxane with Double Hydrophilic Groups: Effect of Bridged Tetraethylene Glycol Chains in Polysilsesquioxane Films”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, t. 4, nr 10, ss. 7599–7606, 2022, doi: 10.1021/acspapm.2c01247.
- [45] F. Ç. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, i M. F. Rubner, „Nanoporosity-driven superhydrophilicity: A means to create multifunctional antifogging coatings”, *Langmuir*, t. 22, nr 6, ss. 2856–2862, 2006, doi: 10.1021/la053182p.
- [46] D. Chen, L. Tan, H. Liu, J. Hu, Y. Li, i F. Tang, „Fabricating superhydrophilic wool fabrics”, *Langmuir*, t. 26, nr 7, ss. 4675–4679, 2010, doi: 10.1021/la903562h.
- [47] C. Ke, C. Zhang, H. Chen, i Y. Jiang, „Robust superhydrophilic antifogging coatings by a facile sol-gel method”, *J. Coatings Technol. Res.*, t. 20, nr 4, ss. 1343–1352, 2023, doi: 10.1007/s11998-022-00748-1.
- [48] D. Sun i K. F. Böhringer, „An active self-cleaning surface system for photovoltaic modules using anisotropic ratchet conveyors and mechanical vibration”, *Microsystems Nanoeng.*, t. 6, nr 1, 2020, doi: 10.1038/s41378-020-00197-z.
- [49] K. Sun *i in.*, „Anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 436, ss. 263–267, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.012.
- [50] Z. Zhan, Z. Li, Z. Yu, S. Singh, i C. Guo, „Superhydrophobic Al Surfaces with Properties of Anticorrosion and Reparability”, *ACS Omega*, t. 3, nr 12, ss. 17425–17429, 2018, doi:

10.1021/acsomega.8b02631.

- [51] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J. H. Kim, i S. X. Dou, „Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures”, *Small*, t. 10, nr 15, ss. 3001–3006, 2014, doi: 10.1002/sml.201400516.
- [52] A. Tripathy *i in.*, „Fabrication of Low-Cost Flexible Superhydrophobic Antibacterial Surface with Dual-Scale Roughness”, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, t. 4, nr 6, ss. 2213–2223, 2018, doi: 10.1021/acsbomaterials.8b00209.
- [53] H. Lee, A. Yi, J. Choi, D.-H. Ko, i H. J. Kim, „Texturing of polydimethylsiloxane surface for anti-reflective films with super-hydrophobicity in solar cell application”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 584, s. 152625, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152625.
- [54] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, i D. Gao, „Anti-Icing superhydrophobic coatings”, *Langmuir*, t. 25, nr 21, ss. 12444–12448, 2009, doi: 10.1021/la902882b.
- [55] S. K. Sethi i G. Manik, „Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review”, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, t. 57, nr 18, ss. 1932–1952, 2018, doi: 10.1080/03602559.2018.1447128.
- [56] H. Sun, Y. Xi, Y. Tao, i J. Zhang, „Facile fabrication of multifunctional transparent glass with superhydrophobic, self-cleaning and ultraviolet-shielding properties via polymer coatings”, *Prog. Org. Coatings*, t. 158, s. 106360, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106360.
- [57] M. Przybylak, A. Przybylska, A. Szymańska, i H. Maciejewski, „Superhydrophobization of cotton textiles by difunctional cyclic siloxanes via thiol-ene click reaction”, *Cellulose*, t. 30, nr 8, ss. 5419–5436, 2023, doi: 10.1007/s10570-023-05204-w.
- [58] X. Ruan, T. Xu, D. Chen, Z. Ruan, i H. Hu, „Superhydrophobic paper with mussel-inspired polydimethylsiloxane-silica nanoparticle coatings for effective oil/water separation”, *RSC Adv.*, t. 10, nr 14, ss. 8008–8015, 2020, doi: 10.1039/c9ra08018j.
- [59] J. Chen, J. Xiang, X. Yue, H. Li, i X. Yu, „Synthesis of a Superhydrophobic Polyvinyl Alcohol Sponge Using Water as the only Solvent for Continuous Oil-Water Separation”, *J. Chem.*, t. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/7153109.
- [60] X. Zhou, J. Kong, J. Sun, H. Li, i C. He, „Stable Superhydrophobic Porous Coatings from Hybrid ABC Triblock Copolymers and Their Anticorrosive Performance”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 9, nr 35, ss. 30056–30063, 2017, doi: 10.1021/acsaami.7b08482.
- [61] M. Wang, Y. Zi, J. Zhu, W. Huang, Z. Zhang, i H. Zhang, „Construction of super-hydrophobic PDMS@MOF@Cu mesh for reduced drag, anti-fouling and self-cleaning towards marine vehicle applications”, *Chem. Eng. J.*, t. 417, s. 129265, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129265.
- [62] Z. Dang, L. Liu, Y. Li, Y. Xiang, i G. Guo, „In Situ and Ex Situ pH-Responsive Coatings with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 8, nr 45, ss. 31281–31288, 2016, doi: 10.1021/acsaami.6b09381.
- [63] S. K. Pandit, B. K. Tudu, I. M. Mishra, i A. Kumar, „Development of stain resistant, superhydrophobic and self-cleaning coating on wood surface”, *Prog. Org. Coatings*, t. 139, s. 105453, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105453.
- [64] Y. long Wu *i in.*, „An extremely chemical and mechanically durable siloxane bearing copolymer coating with self-crosslinkable and anti-icing properties”, *Compos. Part B Eng.*, t. 195, s. 108031, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108031.
- [65] C. Ke, C. Zhang, X. Wu, i Y. Jiang, „Highly transparent and robust superhydrophobic coatings fabricated via a facile sol-gel process”, *Thin Solid Films*, t. 723, s. 138583, 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138583.
- [66] J. Ryu *i in.*, „Nearly Perfect Durable Superhydrophobic Surfaces Fabricated by a Simple One-Step Plasma Treatment”, *Sci. Rep.*, t. 7, nr 1, ss. 1–8, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-02108-1.

- [67] H. Maciejewski, J. Karasiewicz, M. Dutkiewicz, M. Nowicki, i Ł. Majchrzycki, „Effect of the type of fluorofunctional organosilicon compounds and the method of their application onto the surface on its hydrophobic properties”, *RSC Adv.*, t. 4, nr 95, ss. 52668–52675, 2014, doi: 10.1039/c4ra07392d.
- [68] F. Cirisano i M. Ferrari, „Sustainable materials for liquid repellent coatings”, *Coatings*, t. 11, nr 12, s. 1508, 2021, doi: 10.3390/coatings11121508.
- [69] L. Li, B. Li, J. Dong, i J. Zhang, „Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials”, *J. Mater. Chem. A*, t. 4, nr 36, ss. 13677–13725, 2016, doi: 10.1039/c6ta05441b.
- [70] J. Yong *i in.*, „Superhydrophobic PDMS surfaces with three-dimensional (3D) pattern-dependent controllable adhesion”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 288, ss. 579–583, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.076.
- [71] X. Gong i S. He, „Highly Durable Superhydrophobic Polydimethylsiloxane/Silica Nanocomposite Surfaces with Good Self-Cleaning Ability”, *ACS Omega*, t. 5, nr 8, ss. 4100–4108, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03775.
- [72] K. Liu, Y. Tian, i L. Jiang, „Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application”, *Prog. Mater. Sci.*, t. 58, nr 4, ss. 503–564, 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.11.001.
- [73] A. Milionis, I. S. Bayer, i E. Loth, „Recent advances in oil-repellent surfaces”, *Int. Mater. Rev.*, t. 61, nr 2, ss. 101–126, 2016, doi: 10.1080/09506608.2015.1116492.
- [74] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, i S. Shibuichi, „Super Oil-Repellent Surfaces**”, *Angew. Chemie Int. Edition English*, t. 36, nr 9, ss. 1011–1012, 1997, doi: 10.1002/anie.199710111.
- [75] T. S. Wong *i in.*, „Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity”, *Nature*, t. 477, nr 7365, ss. 443–447, 2011, doi: 10.1038/nature10447.
- [76] H. Sawada, M. Chiba, G. Honma, K. Yamashita, i J. Suzuki, „Preparation of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomer/micro-sized silica composites possessing superoleophilic/superhydrophobic characteristic: application to selective removal of aromatic compounds from aqueous methanol solution by using these composites”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, t. 96, nr 3, ss. 636–648, 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05351-7.
- [77] F. Sultanov, C. Daulbaev, B. Bakbolat, O. Daulbaev, i Z. Mansurov, „Hydrophilic-Oleophobic Membranes Based on Hydrolysis Products of Methoxytrimethylsilane with Additions of Silica Particles”, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, t. 93, nr 2, ss. 409–415, 2020, doi: 10.1007/s10891-020-02135-2.
- [78] X. Qiu, J. Li, J. Wang, X. Yang, Y. Li, i D. Qi, „A robust superhydrophobic and oleophobic coating with short chain perfluoroalkyl group and flower-shaped SiO₂ nanoparticles”, *Surf. Coatings Technol.*, t. 447, s. 128810, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128810.
- [79] P. S. Brown i B. Bhushan, „Mechanically durable, superomniphobic coatings prepared by layer-by-layer technique for self-cleaning and anti-smudge”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 456, ss. 210–218, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.06.030.
- [80] Y. Huang, X. Ding, C. Lu, L. Bai, H. Guan, i Y. Tong, „A facile approach to fabricate dynamically omniphobic coating on diverse substrates for self-cleaning”, *Prog. Org. Coatings*, t. 132, ss. 475–480, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.019.
- [81] L. L. Hench i J. K. West, „The Sol-Gel Process”, *Chem. Rev.*, t. 90, nr 1, ss. 33–72, 1990, doi: 10.1021/cr00099a003.
- [82] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, t. 16, s. 129, 1846.
- [83] T. Graham, „XXXV.-On the Properties of Silicic Acid and other Analogous Colloidal Substances.”, *J. Chem. Soc.*, t. 17, ss. 318–327, 1864, doi: 10.1039/JS8641700318.
- [84] E. Berger i W. Geffcken, „Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser”,

Patent DE736411C, 1939

- [85] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, i M. Pagliaro, „The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications”, *Chem. Rev.*, t. 113, nr 8, ss. 6592–6620, 2013, doi: 10.1021/cr300399c.
- [86] W. Stöber, A. Fink, i E. Bohn, „Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 26, ss. 62–69, 1968, doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [87] R. Nisticò, D. Scaroni, i G. Magnacca, „Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings”, *Microporous Mesoporous Mater.*, t. 248, ss. 18–29, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.017.
- [88] U. Schubert, „Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process”, w *The Sol-Gel Handbook*, D. Levy i M. Zayat, Red., Wiley-VCH, 2015, ss. 3–27.
- [89] M. Niederberger i G. Garnweitner, „Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles”, *Chem. - A Eur. J.*, t. 12, nr 28, ss. 7282–7302, 2006, doi: 10.1002/chem.200600313.
- [90] E. Yilmaz i M. Soylak, „Functionalized nanomaterials for sample preparation methods”, w *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry: Modern Trends in Analysis*, Elsevier Inc., 2020, ss. 375–413. doi: 10.1016/B978-0-12-816699-4.00015-3.
- [91] C. J. Brinker i G. W. Scherer, „Introduction”, w *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, 1990, ss. xvi–18. doi: 10.1016/b978-0-08-057103-4.50006-4.
- [92] P. Mezza, J. Phalippou, i R. Sempere, „Sol-gel derived porous silica films”, *J. Non. Cryst. Solids*, t. 243, nr 1, ss. 75–79, 1999, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00825-4.
- [93] B. Zhou, J. Shen, Y. Wu, G. Wu, i X. Ni, „Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane”, *Mater. Sci. Eng. C*, t. 27, nr 5–8, ss. 1291–1294, 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.06.032.
- [94] C. R. Silva i C. Airoidi, „Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 195, nr 2, ss. 381–387, 1997, doi: 10.1006/jcis.1997.5159.
- [95] J. E. Lofgreen i G. A. Ozin, „Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica”, *Chem. Soc. Rev.*, t. 43, nr 3, ss. 911–933, 2014, doi: 10.1039/c3cs60276a.
- [96] A. Venkateswara Rao, S. D. Bhagat, H. Hirashima, i G. M. Pajonk, „Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 300, nr 1, ss. 279–285, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.03.044.
- [97] S. A. Rodríguez i L. A. Colón, „Investigations of a sol-gel derived stationary phase for open tubular capillary electrochromatography”, *Anal. Chim. Acta*, t. 397, nr 1–3, ss. 207–215, 1999, doi: 10.1016/S0003-2670(99)00405-5.
- [98] A. C. Pierre i A. Rigacci, „SiO₂ Aerogels”, w *Aerogels Handbook*, M. A. Aegerter, N. Leventis, i M. M. Koebel, Red., Springer New York, 2011, ss. 21–45. doi: 10.1007/978-1-4419-7589-8.
- [99] G. W. Scherer, „Aging and Drying of Gels”, *J. Non. Cryst. Solids*, t. 100, nr 1–3, ss. 77–92, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90008-7.
- [100] C. J. Brinker i G. W. Scherer, „Aging of Gels”, w *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, 1990, ss. 356–405. doi: 10.1016/b978-0-08-057103-4.50011-8.
- [101] M. Niederberger, „Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles”, *Acc. Chem. Res.*, t. 40, nr 9, ss. 793–800, 2007, doi: 10.1021/ar600035e.

- [102] J. N. Hay i H. M. Raval, „Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process”, *Chem. Mater.*, t. 13, nr 10, ss. 3396–3403, 2001, doi: 10.1021/cm011024n.
- [103] P. H. Mutin i A. Vioux, „Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure”, *Chem. Mater.*, t. 21, nr 4, ss. 582–596, 2009, doi: 10.1021/cm802348c.
- [104] U. Schubert, N. Hüsing, i A. Lorenz, „Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides”, *Chem. Mater.*, t. 7, nr 11, ss. 2010–2027, 1995, doi: 10.1021/cm00059a007.
- [105] P. Judeinstein i C. Sanchez, „Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary”, *J. Mater. Chem.*, t. 6, nr 4, ss. 511–525, 1996, doi: 10.1039/JM9960600511.
- [106] G. KICKELBICK, „Introduction to Hybrid Materials”, w *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, G. Kickelbick, Red., Wiley-VCH, 2007, ss. 1–48.
- [107] C. J. Brinker i G. W. Scherer, „Film Formation”, w *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1990, ss. 786–837. doi: 10.1016/b978-0-08-057103-4.50018-0.
- [108] M. Poddighe i P. Innocenzi, „Hydrophobic Thin Films from Sol–Gel Processing: A Critical Review”, *Materials (Basel)*, t. 14, nr 22, s. 6799, 2021, doi: 10.3390/ma14226799.
- [109] D. Grosso, C. Boissière, i M. Faustini, „Thin Film Deposition Techniques”, w *The Sol-Gel Handbook*, D. Levy i M. Zayat, Red., Wiley-VCH, 2015, ss. 277–315.
- [110] D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, N. El Hawi, A. V. Rao, i M. Koebel, „Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol-gel process and dip coating”, *J. Alloys Compd.*, t. 496, nr 1–2, ss. 436–441, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.157.
- [111] A. V. Rao i in., „Water repellent porous silica films by sol-gel dip coating method”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 352, nr 1, ss. 30–35, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.003.
- [112] S. A. Mahadik, D. B. Mahadik, V. G. Parale, P. B. Wagh, S. Gupta, i A. Venkateswara Rao, „Recoverable and thermally stable superhydrophobic silica coating”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, t. 62, nr 3, ss. 490–494, 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2753-3.
- [113] L. Ye i in., „Sol-gel preparation of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ broadband antireflective coating for solar cell cover glass”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, t. 111, ss. 160–164, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2012.12.037.
- [114] M. Li, B. Su, B. Zhou, H. Wang, i J. Meng, „One-pot synthesis and self-assembly of anti-wear octadecyltrichlorosilane/silica nanoparticles composite films on silicon”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 508, s. 145187, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145187.
- [115] C. Petcu, E. Alexandrescu, A. Bălan, M. A. Tănase, i L. O. Cintează, „Synthesis and Characterisation of Organo-Modified Silica Nanostructured Films for the Water-Repellent Treatment of Historic Stone Buildings”, *Coatings*, t. 10, nr 10, ss. 1–16, 2020, doi: 10.3390/coatings10101010.
- [116] Y. Yuan, G. H. Yan, S. H. Huang, i R. J. Hong, „Preparation of hydrophobic SiO₂/PMHS sol and ORMOSIL antireflective films for solar glass cover”, *Sol. Energy*, t. 130, ss. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.01.060.
- [117] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, i K. C. Vrancken, „Chapter 1 Silica: preparation and properties”, w *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, 1995, ss. 3–30.
- [118] I. A. Rahman i V. Padavettan, „Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - a review”, *J. Nanomater.*, t. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/132424.
- [119] Á. Molnár i B. Rác, „Organic Transformations over Silica Materials Modified by Covalently Bonded Surface Functional Groups.”, *Curr. Org. Chem.*, t. 10, nr 13, ss. 1697–1726, 2006, doi: 10.2174/138527206778249649.

- [120] H. Zou i Y. Ren, „Synthetic strategies for nonporous organosilica nanoparticles from organosilanes”, *Nanoscale*, t. 15, nr 25, ss. 10484–10497, 2023, doi: 10.1039/d3nr00791j.
- [121] A. van Blaaderen i A. Vrij, „Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organosilica Spheres”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 156, nr 1, ss. 1–18, 1993, doi: 10.1006/jcis.1993.1073.
- [122] M. Nakamura i K. Ishimura, „Synthesis and Characterization of Organosilica Nanoparticles Prepared from 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as the Single Silica Source”, *J. Phys. Chem. C*, t. 111, nr 51, ss. 18892–18898, 2007, doi: 10.1021/jp075798o.
- [123] C. Y. Jung, J. S. Kim, H. Y. Kim, J. M. Ha, Y. H. Kim, i S. M. Koo, „One-pot synthesis and surface modifications of organically modified silica (ORMOSIL) particles having multiple functional groups”, *J. Colloid Interface Sci.*, t. 367, nr 1, ss. 67–73, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.09.016.
- [124] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, i K. C. Vrancken, „Chapter 8 Chemical modification of silica: applications and procedures”, w *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, 1995, ss. 149–192.
- [125] H. Budunoglu, A. Yildirim, M. O. Guler, i M. Bayindir, „Highly Transparent, Flexible, and Thermally Stable Superhydrophobic ORMOSIL Aerogel Thin Films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 3, nr 2, ss. 539–545, 2011, doi: 10.1021/am101116b.
- [126] H. Chang, K. Tu, X. Wang, i J. Liu, „Facile Preparation of Stable Superhydrophobic Coatings on Wood Surfaces using Silica-Polymer Nanocomposites”, *BioResources*, t. 10, nr 2, ss. 2585–2596, 2015, doi: 10.15376/biores.10.2.2585-2596.
- [127] S. de la C. Díaz-Rodríguez *i in.*, „Effect of the Silanization of Aerosil OX50 in the Properties of Light-Cured Dental Composites”, *Appl. Sci.*, t. 14, nr 6, s. 2453, 2024, doi: 10.3390/app14062453.
- [128] T. J. Lee, L. K. Chau, i C. J. Huang, „Controlled Silanization: High Molecular Regularity of Functional Thiol Groups on Siloxane Coatings”, *Langmuir*, t. 36, nr 21, ss. 5935–5943, 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00745.
- [129] D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, i K. Rahimian, „Substituent Effects on the sol-gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes”, *Chem. Mater.*, t. 12, nr 12, ss. 3624–3632, 2000, doi: 10.1021/cm000451i.
- [130] J. D. Deetz i R. Faller, „Reactive modeling of the initial stages of alkoxy silane polycondensation: Effects of precursor molecule structure and solution composition”, *Soft Matter*, t. 11, nr 34, ss. 6780–6789, 2015, doi: 10.1039/c5sm00964b.

Dorobek naukowy autora

Publikacje

- Kaczmarek M., Przybylska A., Szymańska A., Dutkiewicz A., Maciejewski H. *Thiol-ene click reaction as an effective tool for the synthesis of PEG-functionalized alkoxy-silanes-precursors of anti-fog coatings*, Scientific Reports, 2023, 13, 1-12
- Bartlewicz O., Pietrowski M., Kaczmarek M., Maciejewski H. *SILP materials based on TiO₂-SiO₂ and TiO₂-SiO₂/lignin supports as new catalytic materials for hydrosilylation reaction - synthesis, physicochemical characterization and catalysis*, RSC Advances, 2021, 11, 23355-23364
- Bartlewicz O., Zieliński M., Kaczmarek M., Maciejewski H. *Synthesis, characterization and catalytic activity of new SILPs based on MgO-SiO₂ and MgO-SiO₂/lignin supports*, Molecular Catalysis, 2021, 509, 111615
- Dąbek I., Kaczmarek M., Karasiewicz J., Guliński J., Maciejewski H. *Effective method for the production of anti-fog (dew resistant) coatings based on bifunctional polysiloxanes*, Polimery, 2020, 65, 807-815

Konferencje naukowe

- Kaczmarek M., Przybylska A., Maciejewski H. *Wytwarzanie silnie hydrofobowych powłok w oparciu o hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne*, XI Kongres Technologii Chemicznej, 16-19 września 2024, Poznań (prezentacja posterowa)
- Kaczmarek M., Przybylska A., Maciejewski H. *Organofunkcyjne silany jako prekursorzy hybrydowych materiałów o właściwościach hydrofobowych*, 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 15-20 września 2024, Poznań (prezentacja posterowa)

- Kaczmarek M., Przybylska A., Szymańska A., Maciejewski H. *Organofunctional silicon compounds as precursors of hydrophilic and anti-fogging materials*, 10th European Silicon Days, 10-12 lipca 2023, Montpellier, Francja (prezentacja posterowa)
- Kaczmarek M., Przybylska A., Maciejewski H. *Hydrosililowanie i hydrosulfidowanie jako metody otrzymywania związków o właściwościach hydrofilowych*, 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 11-16 września 2022, Lublin (prezentacja posterowa)
- Przybylska A., Kaczmarek M., Maciejewski H., *Hydrosulfidowanie jako efektywna metoda funkcjonalizacji związków krzemorganicznych*, 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 11-16 września 2022, Lublin (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)
- Kaczmarek M., Dąbek I., Szymańska A., Maciejewski H. *Organofunctional polysiloxanes as precursors of hydrophilic materials*, European Technical Coatings Congress, 12-14 lipca 2022, Kraków (prezentacja posterowa)
- Kaczmarek M., Przybylska A., Maciejewski H. *Organofunkcyjne związki krzemu jako prekursorzy materiałów o właściwościach przeciwmgielnych*, X Kongres Technologii Chemicznej, 11-14 maja 2022, Wrocław (prezentacja posterowa)
- Kaczmarek M., Dąbek I., Szymańska A., Maciejewski H. *Organofunctional Polysiloxanes as Precursors of Hydrophilic Materials*, 19th International Symposium On Silicon Chemistry, 5-7 lipca 2021, Tuluza, Francja (prezentacja posterowa)
- Bartlewicz O., Kaczmarek M., Zieliński M., Maciejewski H. *New SILP Materials Based on MgO-SiO₂ and MgO-SiO₂-Lignin Supports*, 19th International Symposium On Silicon Chemistry, 5-7 lipca 2021, Tuluza, Francja (prezentacja posterowa, współautorstwo wystąpienia)

Udział w projektach naukowych

- 2023-2024 – doktorant – stypendysta w projekcie „Pochodne krzemoorganiczne, zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów”, OPUS 19, Narodowe Centrum Nauki, UMO-2020/37/B/ST5/03266, kierownik projektu prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski
- 2019-2022 – doktorant – stypendysta w projekcie „Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych”, OPUS 15, Narodowe Centrum Nauki, UMO-2018/29/B/ST8/00913, kierownik projektu prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski

Nagrody i wyróżnienia

- ISOS 2021 Poster Award Winner - nagroda za poster na międzynarodowej konferencji 19th International Symposium On Silicon Chemistry, 5-7 lipca 2021, Tuluza, Francja
- Stypendium Rektora dla najlepszych studentów, rok akademicki 2015/2016

Opis rozprawy doktorskiej:

Imię i nazwisko autora pracy	Marta Maria Kaczmarek
Adres e-mail, telefon autora pracy	marta.kaczmarek@amu.edu.pl tel. 782663949
Imię i nazwisko promotora lub promotorów pracy	Hieronim Maciejewski
Wydział	Wydział Chemii
Instytut/Zakład	Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Tytuł pracy w jęz. polskim	Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych
Tytuł pracy w jęz. angielskim	The use of organofunctional silicon compounds in the process of obtaining materials with specific surface properties
Język pracy	polski
Słowa kluczowe w jęz. polskim (max 5)	Hydrofilowość, hydrofobowość, właściwości przeciwmgielne, modyfikowane krzemionki, związki krzemooorganiczne
Słowa kluczowe w jęz. angielskim (max 5)	Hydrophilicity, hydrophobicity, anti-fogging properties, modified silicas, organofunctional silicon compounds
Streszczenie pracy w jęz. polskim (max 1400 znaków)	Modyfikacja powierzchni materiału umożliwia nadanie mu nowych właściwości, cech czy funkcji. Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu do opracowania metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych. W badaniach skupiono się na modyfikacji zwilżalności powierzchni, dążąc do otrzymania powłok o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych. Aby to osiągnąć, powierzchnię szkła funkcjonalizowano otrzymanymi w procesie zol-żel roztworami związków krzemooorganicznych lub modyfikowaną krzemionką. Opracowano prostą i skuteczną metodę otrzymywania transparentnych powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych, stosując organofunkcyjne silany. Zarówno wytworzone powłoki na szkłe, jak i użyte do ich przygotowania roztwory modyfikujące, przechowywane w warunkach

	<p>laboratoryjnych zachowywały swoje bardzo dobre właściwości hydrofilowe i przeciwmgielne. W celu zbadania wpływu morfologii powierzchni na jej właściwości zwilżające, krzemionkę otrzymaną w procesie zol-żel, a także krzemionki komercyjne, poddano modyfikacji różnymi grupami funkcyjnymi. Wyniki kątów zwilżania powłok z ich udziałem porównano do wartości otrzymywanych na modyfikowanej analogicznym związkiem, gładkiej powierzchni szkła. Wykazano, że uzyskana dzięki zastosowaniu krzemionek chropowatość powierzchni, ma wpływ na jej właściwości zwilżające.</p>
Streszczenie pracy w jęz. angielskim (max 1400 znaków)	<p>Modification of the material's surface allows it to be given new properties, characteristics, or functions. The aim of this dissertation was to use organofunctional silicon compounds to develop a method for obtaining materials with specific surface properties. The research focused on modifying the surface's wettability to obtain coatings with hydrophilic or hydrophobic properties. To achieve this, the glass surface was functionalized with solutions of organosilicon compound or modified silica, prepared by the sol-gel process. A simple and effective method for obtaining transparent coatings with hydrophilic and anti-fogging properties using organofunctional silanes has been developed. Both the coatings produced on glass and the modifying solutions used for their preparation, stored under laboratory conditions, retained their excellent hydrophilic and anti-fogging properties. To study the effect of surface morphology on its wetting properties, silica obtained by the sol-gel process, as well as commercial silicas, were modified with various functional groups. The results of the water contact angles of the coatings containing silicas were compared to the values obtained on a smooth glass surface modified with an analogous compound. It has been shown that the surface roughness achieved by using silicas affects its wetting properties.</p>
liczba stron	134

The use of organofunctional silicon compounds in the process of obtaining materials with specific surface properties

Summary

Materials with specific surface properties interest scientists working in various fields. One such property is wettability, which describes how a liquid interacts with a solid surface. Both the high affinity of water for a surface, called hydrophilicity, and its repulsion from a material, known as hydrophobicity, are widely used in many branches of industry and everyday life.

Organosilicon compounds can be used to modify the surface of materials. They are known for their many advantages, including low toxicity, high thermal stability, and the ability to be applied to the substrate by various techniques. Silicon compounds can be modified with different functional groups, which, on the one hand, will be designed to bond to the surface of the material, and on the other hand, give the surface specific properties.

The aim of this dissertation was to use organofunctional silicon compounds to develop a method for obtaining materials with specific surface properties. The research focused on modifying the surface's wettability, aiming to obtain coatings with hydrophilic or hydrophobic properties. To achieve this, the glass surface was functionalized with organosilicon compounds solutions or modified silica, obtained by the sol-gel process. The wetting properties of all received coatings were characterized by measuring the values of water contact angles.

Solutions of organofunctional silanes were used to prepare coatings on glass microscope plates. The compounds used differed in the length of the polyether chain, its termination, and the presence of the ester group. The obtained coatings were characterized by excellent wetting properties, in many cases reaching a water contact angle below 10°, which meant that they had superhydrophilic properties. On the other hand, anti-fog tests carried out by exposing the surface to steam showed, that the coatings also exhibited very good anti-fogging properties. Their great optical clarity was confirmed by UV-VIS spectroscopic analysis. Moreover, both the coatings produced on glass and the modifying solutions used for their preparation, stored under laboratory conditions, successfully maintained their very good wetting and anti-fogging properties.

Silicon compounds functionalized with long alkyl chains, fluorinated groups, and polyether groups were applied to modify silica obtained in the sol-gel process. Subsequently, the synthesized silicas were used to prepare glass coatings, which showed strong hydrophobic or hydrophilic properties depending on the nature of the compound used. The obtained silicas were also analyzed for particle size and specific surface area, as well as for pore distribution and volume.

Commercially available silicas AEROSIL 130 V and AEROSIL 300 were also functionalized with long-chain alkyl silanes. The use of silicas with different particle sizes made it possible to study the effect of this parameter on the wetting properties of the coatings.

Synthesized and commercially available modified silicas, were used to investigate the effect of surface morphology on its wetting properties. Additionally, coatings were also prepared using a two-step method – first covering the glass surface with unmodified silica and then functionalizing it with appropriate silane solutions. The results of water contact angles obtained on coatings with silicas were compared with the values of this parameter obtained on the glass surface without them. It was found that the formation of a rough surface with silicas significantly affected the wetting properties of the surface. These observations were confirmed by performing surface studies with a confocal microscope, which allowed for obtaining 3D images and determining the roughness parameters of the received surfaces.

In this thesis, a simple method for obtaining coatings with hydrophilic and anti-fogging properties on glass, which were characterized by excellent transparency and stability, was successfully developed. The possibility of storing the formulations for up to eight months under laboratory conditions without affecting their properties, combined with the simple method of preparing and applying them to surfaces, may constitute the possibility of using this type of coatings in practice.

In turn, obtaining silicas modified with long alkyl chains, the use of which in the preparation of coatings on glass allows obtaining contact angles of over 146° means, that the application of compounds containing fluorine is not necessary for the production of coatings with highly hydrophobic properties. Studies of the morphology of surfaces modified with silicas made it possible to determine the effect of surface roughness on its wetting properties.