

# Hydrofobowe powrocyia organiczne na gładkich podłożach i na podłożach z rozwiniętą powierzchnią

Beata Stańczyk, Lech Dobrzański, Krzysztof Góra, Katarzyna Jach, Andrzej Jagoda

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa  
e-mail: Beata.Stanczyk@itme.edu.pl

**Streszczenie:** W artykule scharakteryzowano własności hydrofobowe warstw organicznych uzyskanych na powierzchniach gładkich i z celowo rozwiniętą powierzchnią, której geometria była przedmiotem badań. Przebadano własności żywic takich jak: polifluorowinylyden, polimetakrylan metylu, octatrichlorosilan. Przedstawiono cechy tych materiałów w zależności od rodzaju nośnika, sposobu przygotowania roztworu roboczego oraz metody osadzania na różnych powierzchniach. Własności hydrofobowe otrzymanych warstw weryfikowano za pomocą pomiarów kąta zwilżania (CA) statycznej kropli wody i metodą dynamiczną. Uzyskano wartości CA na poziomie od ok. 135° do 180°.

**Słowa kluczowe:** powierzchnia hydrofobowa, kąt zwilżania, PMMA, PVDF, OTS

## Hydrophobic organic layers on smooth and 3-dimensional developed surfaces

**Abstract:** In this paper we present the hydrophobic properties of organic layers obtained on both smooth and 3D surfaces. The geometry of which has been the research topic. We have investigated polymers such as: polyvinylidene fluoride, poly (methyl methacrylate), octatrichlorosilane. The properties of these layers depending on their preparation and deposition method have been determined. We have verified the wetting contact angle by performing static and dynamic measurements. The obtained values of the wetting contact angle have been in the 135° - 180° range.

**Key words:** hydrophobic surface, wetting, contact angle, PMMA, PVDF, OTS

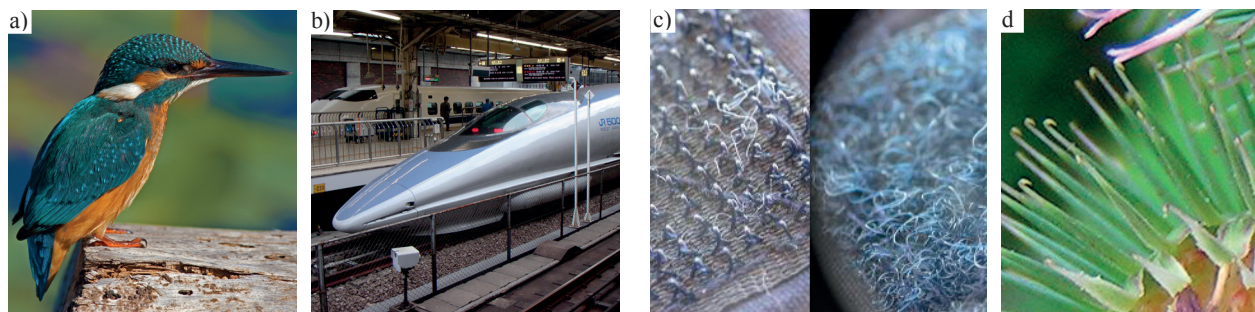
## 1. Wstęp

Słowo bionika lub inaczej biomimetyka pochodzi z języka greckiego: „bios - życie, mimesis – naśladować”. Jest to nauka zajmująca się obserwacją genialnych rozwiązań natury, naśladownictwem i adaptacją zjawisk dla potrzeb techniki. Projekty samolotów i okrętów Leonarda da Vinci (1452 – 1519 r.) można uznać za pierwsze przykłady odwzorowywania natury. Dzisiaj nikt nie zastanawia się skąd pochodzi zapięcie typu rzep, czy aerodynamiczny kształt superszybkiego pociągu Shinkansen (Rys. 1). Szwajcarski inżynier George de Mestral zirytowany czyszczeniem skóry psa po każdym spacerze zaczął się zastanawiać jaki jest mechanizm silnego wiązania nasion rzepienia pospolitego. Dziesięć lat później opatentował zapięcie VELCRO – zwane pospolicie rzepem.

Natomiast pierwowzorem kształtu pociągu Shinkansen był dziób zimorodka. Informacje o upierzeniu sowy wykorzystano by zredukować poziom wytwarzanego w czasie jazdy hałasu [1].

Kolejnym wzorem do naśladowania, inspiracją do rozwoju nauki o funkcjonalizacji powierzchni, nadaniu jej odpowiednich właściwości np. hydrofobowych lub samoczyszczących jest liść lotosu [2 - 3].

Liść lotosu swoje superhydrofobowe właściwości zawdzięcza chropowatości powierzchni oraz pokryciu wżgórków kryształkami wosku o średnicy 1 nm (Rys. 2.) [1]. Chropowatość powierzchni została oceniona za pomocą pomiarów mikroskopem elektronowym. Oszacowane wymiary struktur powierzchni są następujące: wżgórki o średnicy 10 μm i wysokości 10 μm z przerwą 20 μm. Hydrofobowy efekt liścia lotosu został zaobserwowany piętnaście lat temu przez Wilhelma Barthlotta i Christopha



**Rys. 1.** Przykłady zastosowania bioniki w życiu codziennym: a, b) zimorodek - pociąg Shinkansen, c, d) zapięcie VELCRO - ha-czyki na owocostanie łopianu.

**Fig. 1.** Application of bionics in everyday live: a, b) Shinkansen train – kingfisher, c, d) velcro - hooks burdock.



**Rys. 2.** Liść lotosu i struktura jego powierzchni.  
**Fig. 2.** A lotus leaf and its surface structure.

Neinhuisa. Od tego czasu tematyka związana z rozwojem hydrofobowości jest wciąż rozwijana.

Prowadzone są badania w wielu kierunkach np.:

- uzyskania nowych materiałów hydrofobowych,
- oceny wpływu profilu powierzchni hydrofobowej,
- badanie statyczne i dynamiczne oddziaływań cieczy z powierzchnią,
- badania cieczy przechłodzonej w kontakcie z powierzchnią.

Autorzy artykułu *Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets* sugerują [4], że nanoszenie materiałów na powierzchnie ustrukturyzowane minimalizuje zjawisko zarodkowania lodu lub powoduje całkowite wycofanie się kropelek wody. W *Advanced Materials* w 2010 r. ukazała się publikacja Javad Rafiee, Mohammed A. Rafiee, Zhong-Zhen Yu, i Nikhil Koratkar [5] mówiąca o zmianie właściwości materiału kompozytowego zależnie od rodzaju nośnika użytego przy jego nakładaniu. Przedstawiony został przykład warstwy otrzymanej z roztworu płatków grafenu w wodzie i w acetonie oraz wyniki pomiarów kąta zwilżania na różnych podłożach. Uzyskane warstwy grafenu wykazują właściwości odpowiednio: superhydrofilowe i superhydrofobowe. Wpływ na właściwości uzyskiwanych powierzchni ma także sposób nakładania odpowiednich polimerów. Problem ten poruszony jest w *Central European Journal of Physics* w artykule pt. *Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H, 1H, 2H, 2H - perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties* [6].

W celu nadania powierzchniom pożądanymi właściwościami prowadzi się różnego rodzaju funkcjonalizacje. Polegające na działaniu czynników fizycznych i chemicznych, które modyfikują topografię, zmieniają polarność, energię powierzchniową (i tym samym zmieniają właściwości hydrofobowe czy hydrofilowe). W procesach funkcjonalizacji korzystne jest zjawisko pojawiania się odpowiednich grup funkcyjnych np. grup -OH. Taki proces funkcjonalizacji określany hydroksylacją umożliwia kowalencyjne związanie żywicy z materiałem podłoża.

W artykule przedstawione zostały wyniki badań do-

tyczących uzyskania powierzchni hydrofobowych. Do funkcjonalizacji podłoży wykorzystano takie żywice polimerowe jak: polifluoro winyliden, polimetakrylan metylu, octadecyloamina, octatrchlorosilan. Analizowano wpływ rozwinięcia powierzchni na właściwości hydrofobowe otrzymywanych warstw wykonując badania porównawcze na gładkich płytkach krzemowych i z założoną geometrią wzoru. Określano również cechy materiałów w zależności od rodzaju nośnika, sposobu przygotowania oraz metody osadzania na różnych powierzchniach. Właściwości hydrofobowe oceniano metodą statyczną i dynamiczną za pomocą pomiarów kąta zwilżania.

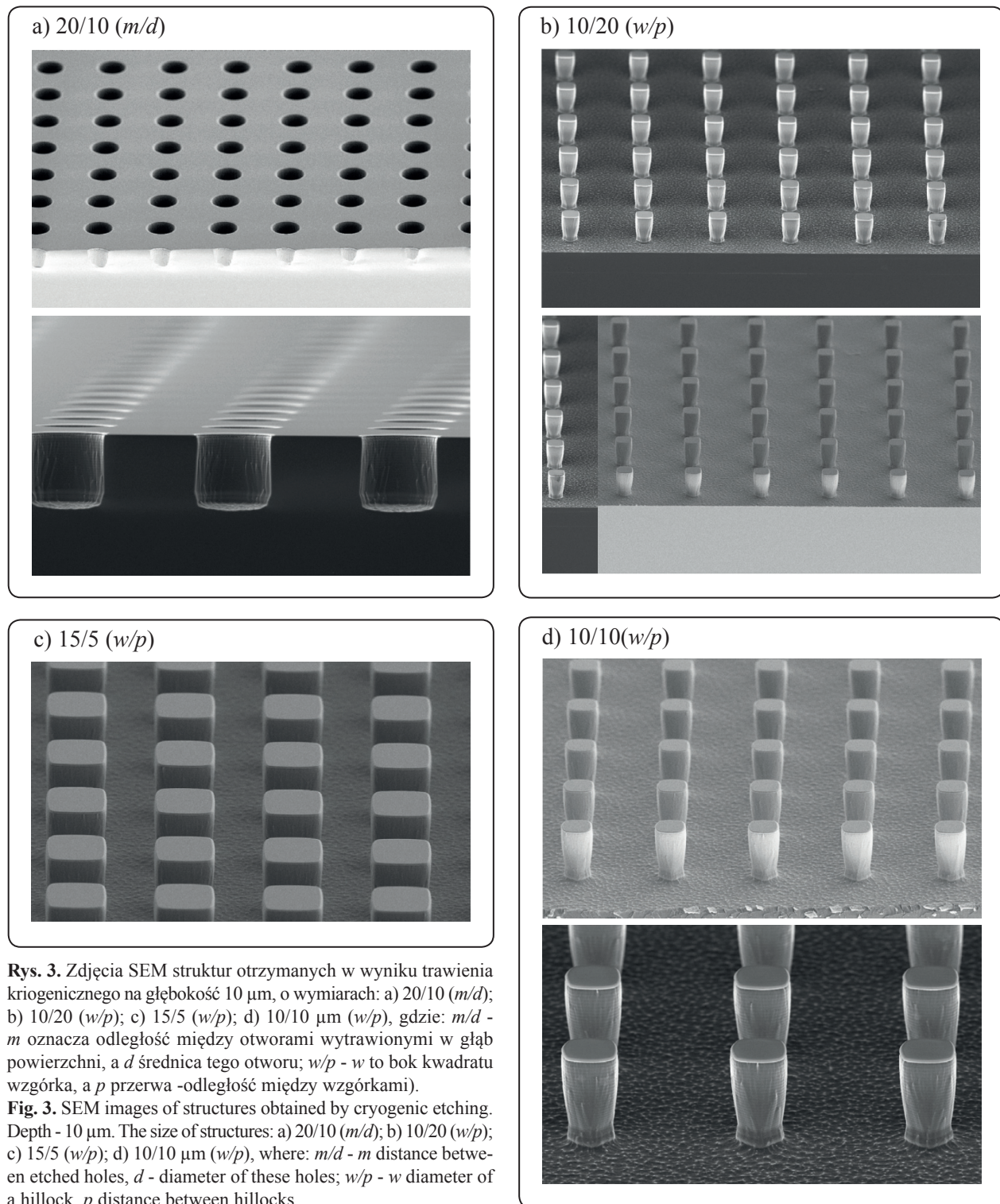
## 2. Opis eksperymentu

### 2.1. Ukształtowanie powierzchni

W prowadzonych eksperymentach, ze względu na ich łatwą dostępność i opracowane metody obróbki wykorzystywano czterocalowe płytki Si (ITME) o orientacji (100). Żądaną geometrię powierzchni uzyskiwano za pomocą technik fotolitograficznych i procesów kriogenicznego trawienia w urządzeniu typu Alcatel ICP 601E. Proces trawienia kriogenicznego krzemu na głębokość ok. 10  $\mu\text{m}$ , prowadzono w atmosferze mieszaniny gazów  $\text{SF}_6$  i  $\text{O}_2$ , z szybkością trawienia ok. 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Maskę stanowiło  $\text{SiO}_2$  o grubości ok. 400 nm. Tlenek krzemu otrzymano w wyniku termicznego utleniania podłoży krzemowych w piecu typu PEO 603. Założoną geometrię maski uzyskano za pomocą fotolitografii i trawienia mokrego. Zastosowano maskę fotolitograficzną ze strukturami o wymiarach 20/10 ( $m/d$  - gdzie  $m$  oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a  $d$  średnicę tego otworu); 10/20 ( $w/p$  - gdzie  $w$  to bok kwadratu wzgórek, a  $p$  przerwa - odległość między wzgórkami); 15/5 ( $w/p$  - wzgórek/ przerwa); 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$  - wzgórek/przerwa) (Rys. 3). Roztworem trawiącym była mieszanka buforowa o składzie  $\text{NH}_4\text{:HF:H}_2\text{O}$ . Na Rys. 3 zostały przedstawione struktury otrzymane w efekcie trawienia kriogenicznego.

### 2.2. Nakładanie polimerów

Polimery były nakładane na gładkie powierzchnie krzemu i powierzchnie ze strukturami metodą sedimentacji i wirowania. Modyfikowano szybkości wirowania od 400 do 3000 obrotów i czas od 20 do 80 sekund. Przygotowano próbki z polifluoro winylidenu – PVDF ( $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$ ,  $M_w = 534$ , Sigma Aldrich), polimetakrylanu metylu – PMMA (H 5%), octatrchlorosilanu – OTS ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ; 97%; Sigma Aldrich) w różnych nośnikach. Zastosowano, w różnych kompozycjach rozpuszczalniki takie jak: N metylopyrolidon – NMP, aceton, toluen, N, N-dimetyloformamid – DMF, alkohol etylowy – EtOH. Jakość uzyskiwanych próbek była weryfikowana za pomocą statycznych i dynamicznych pomiarów kąta zwilżania.



**Rys. 3.** Zdjęcia SEM struktur otrzymanych w wyniku trawienia kriogenicznego na głębokość 10  $\mu\text{m}$ , o wymiarach: a) 20/10 ( $m/d$ ); b) 10/20 ( $w/p$ ); c) 15/5 ( $w/p$ ); d) 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), gdzie:  $m/d$  -  $m$  oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a  $d$  średnica tego otworu;  $w/p$  -  $w$  to bok kwadratu wzgórkka, a  $p$  przerwa - odległość między wzgórkami).

**Fig. 3.** SEM images of structures obtained by cryogenic etching. Depth - 10  $\mu\text{m}$ . The size of structures: a) 20/10 ( $m/d$ ); b) 10/20 ( $w/p$ ); c) 15/5 ( $w/p$ ); d) 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), where:  $m/d$  -  $m$  distance between etched holes,  $d$  - diameter of these holes;  $w/p$  -  $w$  diameter of a hillock,  $p$  distance between hillocks.

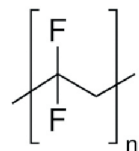
### 2.2.1. Przygotowanie preparatów z PVDF

Roztwór 1 - PVDF/DMF przygotowany był poprzez rozpuszczenie 10 g PVDF w 100 ml dimetyloformamidu. Następnie poddany był on sonikacji przez 20 minut. Powstał jednorodny roztwór, który był rozcieńczany w stosunku objętościowym: 1:1 ( $r1 : \text{DMF} = r1A$ ), 1:2 ( $r1 : \text{DMF} = r1B$ ), 1:3 ( $r1 : \text{DMF} = 1C$ ).

Roztwór 2 - PVDF/NMP przyrządzono mieszając 2,5 g PVDF z 50 ml N - metylopyrolidonu, a następnie

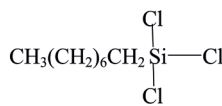
trzymając go przez 20 minut w płucce ultradźwiękowej.

Przygotowując roztwór 4 - PVDF/ aceton/toluen zmieszano w stosunku objętościowym (5:3) aceton z toluenem, a następnie był on bazą dla 2,5 g PVDF. Jednorodną mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 20 minut.

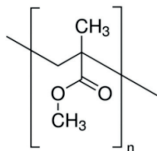


### 2.2.2. OTS i PMMA

Do oceny stopnia zwilżania powierzchni gładkiej i rozwinętej wykorzystano również nierozcieńczane roztwory octatrchlorosilanu (OTS) – (Roztwór 6) i polimetakrylanu metylu (PMMA).



OTS



PMMA

## 3. Omówienie wyników

Wykonano szereg prób nakładania polimerów na gładkie podłoża krzemowe i podłoża ze strukturami oraz wykonano serię pomiarów kąta zwilżania. Modyfikowano sposób nakładania oraz szybkość wirowania i oceniano jakość uzyskiwanych warstw. Zmieniano stężenia badanych roztworów polimerów i określano ich wpływ na stan podłoża. Obserwowano również wpływ ośrodka w jakim rozprowadzany jest polimer na stopień zwilżania powierzchni.

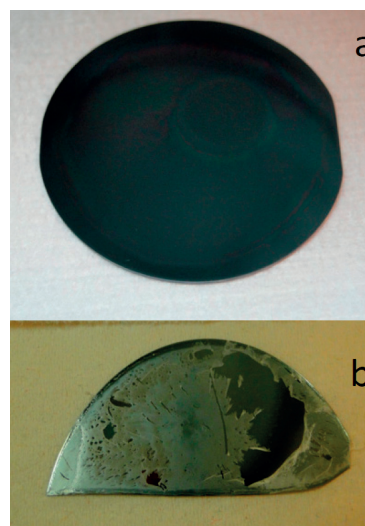
### 3.1. Wirowanie i sedimentacja

Skuteczność metody wirowania oraz wpływ szybkości obrotów stolika na jakość uzyskiwanych warstw określany był na przykładzie roztworów PVDF/DMF osadzanych na gładkich powierzchniach krzemu. Zmieniano szybkości wirowania od 400 do 3000 obrotów/minutę. Rys. 4 przedstawia zdjęcia warstw polimeru uzyskanego metodą wirowania przy niskich (a i c) i wysokich obrotach (b i d) z roztworów o stężeniach: 0,1 g/ml (1) i 0,05 g/ml (1A). Roztwory te nie dają jednorodnych warstw przy szybkości 2000 obrotów na minutę. Przy wysokich obrotach pojawia się na tyle duża siła odśrodkowa, że powoduje osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych. Pojawiają się obszary o większym zagęszczeniu, pęknięcia, nie pokryta jest cała powierzchnia. Niższe obroty gwarantują dobre rozłożenie. Powierzchnia jest ciągła i jednorodna. W wyniku tych eksperymentów za metodę osadzania przyjęto wirowanie przy niskich obrotach.

Rys. 5 przedstawia przykładowe zdjęcia powierzchni uzyskanych z roztworów o stężeniach: 0,1 - 1, 0,05 - 1 A; 0,03 - 1 B; 0,025 g/ml - 1C. Analiza próbek wskazuje, że podczas rozwirowywania polimeru przy niskich obrotach stężenie nie jest czynnikiem znaczącym. Wszystkie powierzchnie uzyskane z roztworów o różnej koncentracji są ciągłe, dobrze rozłożone (Rys. 5a, c). Podjęto również próbę nakładania tych samych żywic wykorzystując inną metodę - sedimentację. W tym przypadku zaobserwowano wyraźny wpływ stężenia roztworu na jakość otrzymywanych warstw (Rys. 5b,d). Dobre warstwy obserwuje się tylko dla roztworów bardziej stężonych 0,1 - 1, 0,05 g/ml - 1A, które też dają warstwy grube. Cieńsze filmy polimerów, które

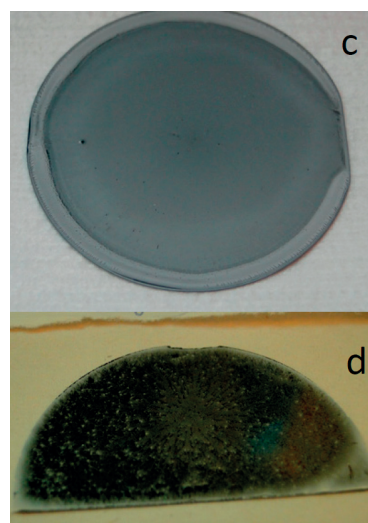
powstają z roztworów o mniejszej koncentracji są niejednorodne, cząsteczki kumulują się tworząc liczne aglomeraty. PVDF/DMF charakteryzują się lepkością 0,8 cP.

Inne relacje pojawiają się przy stosowaniu roztworów o niższej lepkości np. w roztworze PVDF w mieszaninie acetonu i toluenu (lepkość 0,4 cP). Metoda wirowania dla takich materiałów nie daje gwarancji utrzymania dobrej jakości warstwy. Pozwalając na sedimentację tych cząstek nie zrywa się wiązań międzycząsteczkowych, które w tego typu roztworach są słabe i uzyskuje się powierzchnie spełniające nasze wymagania.



PVDF (1) stężony

- a) wirowanie przy niskich obrotach (32 w)  
b) wirowanie przy wysokich obrotach (10w)

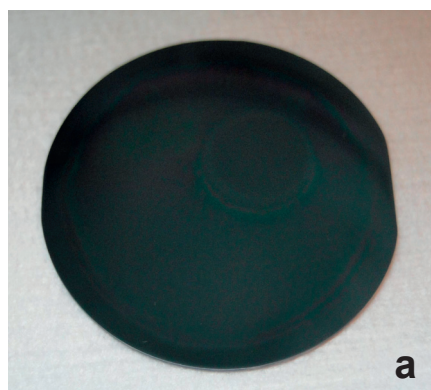


PVDF (1A)

- c) wirowanie przy niskich obrotach (30w)  
d) wirowanie przy wysokich obrotach (12w)

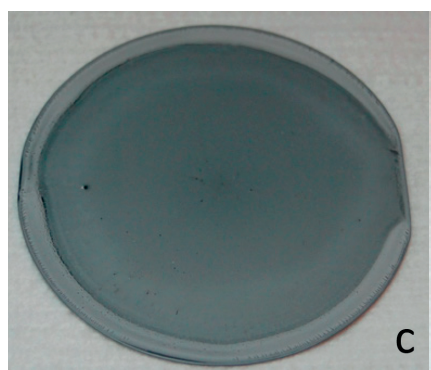
**Rys. 4.** Wpływ szybkości wirowania na jakość uzyskiwanych warstw PVDF. a, c) wirowanie przy niskich obrotach; b, d) wirowanie przy wysokich obrotach

**Fig. 4.** The influence of the spinning speed on the quality of the PVDF layers. a, c) spin coating at a low speed; b, d) spin coating at a high speed.



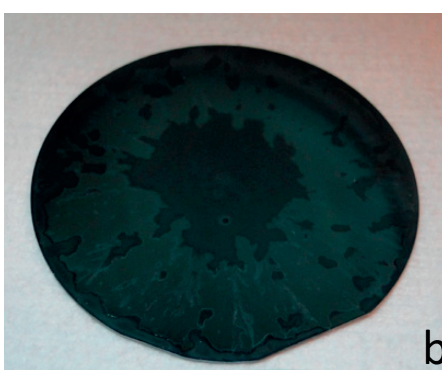
**PVDF (I)**

- a) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (32w),
- b) osadzenie poprzez sedimentację (13s),



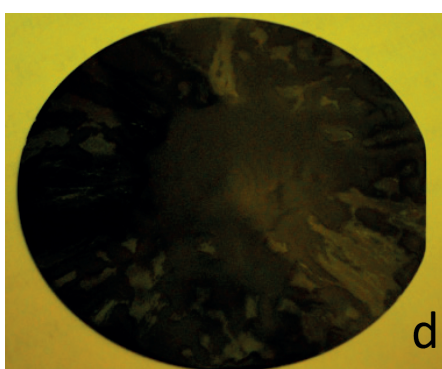
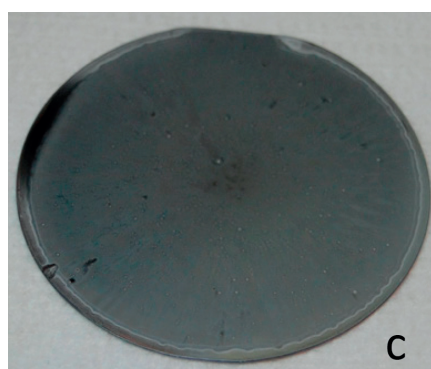
**PVDF (1A)**

- c) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (30w),
- d) osadzenie poprzez sedimentację (31s),



**PVDF (1B)**

- a) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (28w),
- b) osadzenie poprzez sedimentację (29s),



**PVDF (1C)**

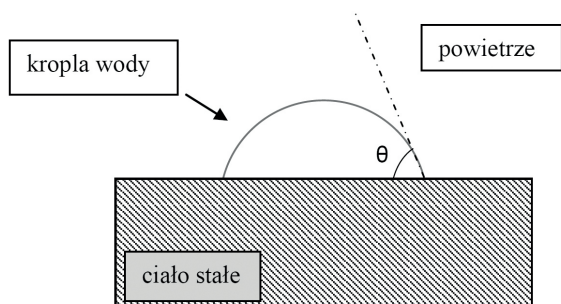
- c) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (26w),
- d) osadzenie poprzez sedimentację (17s).

**Rys. 5.** Metoda nakładania poprzez rozwirowanie (a, c) i sedimentację (b, d), a jakość uzyskiwanych warstw PVDF.  
**Fig. 5.** The quality of the PVDF layers obtained by spin coating (a, c) and sedimentation (b, d).

### 3.2. Wyniki pomiarów stopnia zwilżalności powierzchni wyznaczone metodą statyczną

Stopień zwilżalności powierzchni wyznaczany był metodą statyczną siedzącej kropli na podstawie analizy kształtu kropli (o objętości rzędu ok. 5  $\mu$ l).

Kąt zwilżania ( $\theta = CA$  (contact angle)) jest to kąt jaki tworzy styczna do powierzchni kropli osadzonej na ciele stałym w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Zasada pomiaru kąta zwilżania metodą statyczną przedstawiona jest na Rys. 6.



Rys. 6. Zasada pomiaru kąta zwilżania  $\theta = CA$  metodą statyczną.  
Fig. 6. The principles of the contact angle  $\theta = CA$  measurement by the static method.

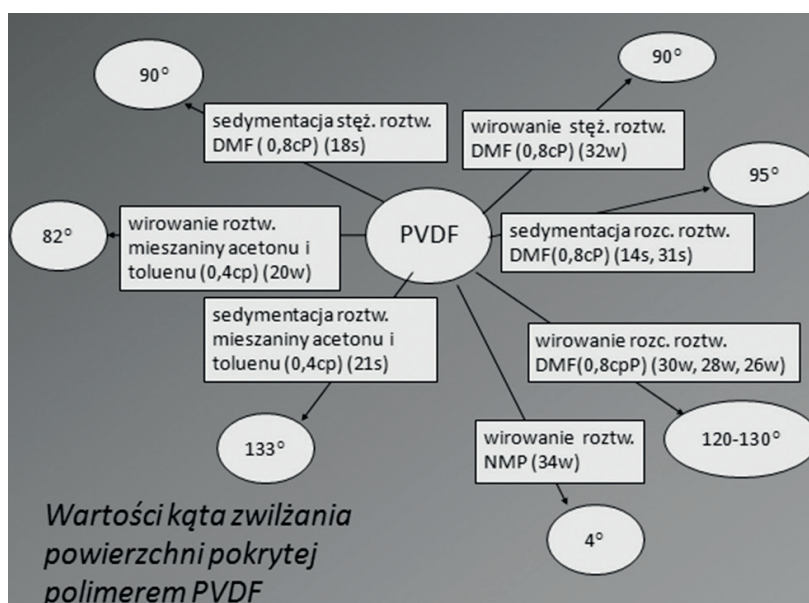
Rys. 7 obrazuje wartości kąta zwilżania polimeru w zależności od różnych czynników.

Stężony roztwór PVDF DMF ( $c = 0,1$  g/ml, roztwór 1, Rys. 7) charakteryzuje się kątem zwilżania ok.  $90^\circ$ . Wartość ta nie zależy od metody nakładania i nie zmienia wartości po dwugodzinnym wygrzaniu (Rys. 7 13s; 32w). Natomiast warstwy uzyskane z roztworów rozcieńczonych metodą wirowania, (Rys. 7 30w; 28w; 26w) mają charakter wyraźnie hydrofobowy z kątem od  $120^\circ$  do  $130^\circ$ , która to wartość nie ulega zmianie po obróbce termicznej, ale

znacząco zależy od sposobu nakładania (Rys. 7 14s; 31s) i tym samym jakości warstwy. Ten sam roztwór sedymentowany na płytce daje CA ok  $95^\circ$ . Warstwy polimerowe otrzymane z roztworów o dwukrotnie niższej lepkości np. w roztworze PVDF w mieszaninie acetonu i toluenu techniką wirowania posiadają właściwości hydrofilowe o czym świadczą niskie wartości CA na poziomie  $82^\circ$  (Rys. 7 20w). Przy zastosowaniu metody sedymentacji uzyskujemy kąty zwilżania  $133^\circ$  (Rys. 7 21s).

Wyżej przedstawione wyniki pokazują, że wartość kąta zwilżania CA jest mocno skorelowana z jednorodnością i ciągłością uzyskiwanej warstwy.

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na stopień zwilżalności podłoża jest rodzaj ośrodka, w którym dyspergowany jest polimer (Rys.7). Wartości CA dla PVDF zmieniają się od  $133^\circ$  (21s) dla nośnika aceton - toluen do poniżej  $4^\circ$  dla ośrodka NMP (34w). Właściwości PVDF - niepolarność i hydrofobowość wynikają z braku różnicy elektroujemności między atomami węgla w alifatycznym łańcuchu głównym oraz ze znoszenia się bardzo silnego efektu dipolowego będącego skutkiem polaryzacji wiązania węgiel - fluor i bardzo małego momentu dipolowego między węglem i wodorem. Efekt znoszenia się wiązań dipolowych związany jest z symetrycznością przestrzenną tych wiązań. Tak diametralnie różne wartości CA wynikają więc z właściwości nośników, których nie można do końca usunąć np. za pomocą obróbki termicznej. Wartości momentów dipolowych tłumaczą w znacznym stopniu to zjawisko. N - metylopyrolidon ma  $\mu = 4,1D$  [8], i jest dwupolarnym rozpuszczalnikiem aprotycznym. Dzięki swojej budowie w czasie rozpuszczania solwatuje on cząsteczki niepolarne, a równocześnie jego ładunek elektryczny zebrany na N i O umożliwia oddziaływanie z polarnymi cząsteczkami wody, nadając tym samym właściwości



Rys. 7. Wartość kąta zwilżania powierzchni pokrytej polimerem PVDF metodami sedymentacji i wirowania oraz zdyspergowanego w różnych ośrodkach.

Fig 7. The values of CA of the PVDF surface obtained by different methods in various solvents.

hydrofilowe. Natomiast mieszanina toluenu i acetonu to składniki gwarantujące własności hydrofobowe. Toluen charakteryzuje się bardzo małym momentem dipolowym  $\mu = 0,3D$  [8] a aceton, który ma  $\mu = 2,7D$  [8] i mógłby obniżyć poziom hydrofobowości, jest bardzo łatwym do usunięcia rozpuszczalnikiem.

### 3.3. Wpływ rozwinięcia powierzchni na wartość kąta zwilżania

O tym jak wpływa rozwinięcie powierzchni na zdolność zwilżania podłoża mówi teoria Wenzel'a oraz Cassie'go [9]. Teoria Wenzel'a opisuje powierzchnię ze strukturami, która jest jednorodnie zwilżona, a ciecz wypełnia rowki ustrukturyzowanego podłoża. Model Wenzel'a opisuje równanie:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta,$$

gdzie:  $\theta$  - kąt zwilżania na powierzchni gładkiej,  $\theta^*$  - kąt zwilżania na powierzchni ustrukturyzowanej (zwany dalej  $CA$  - *contact angle*),  $r$  - współczynnik chropowatości, stosunek powierzchni rzeczywistej (chropowatej) do powierzchni gładkiej, Cassie natomiast w swoim modelu przewiduje, że kropla cieczy zamyka pęcherzyki powietrza w rowkach struktur. Kąt zwilżania przedstawia więc za pomocą równania [7].

$$\cos\theta^* = f_1\cos\theta - f_2,$$

$$f_1 + f_2 = 1,$$

gdzie:  $f_1$  - stosunek powierzchni interfejsu ciało stałe - ciecz do całkowitej powierzchni,  $f_2$  - stosunek powierzchni interfejsu ciało stałe - gaz do całkowitej powierzchni

Stosunek powierzchni rozwiniętej do gładkiej jest większy od 1. Ze wzorów tych wynika, że dla  $\theta < 90^\circ$  kąt zwilżania  $\theta^*$  zmniejsza się w stosunku do mierzono na gładkiej powierzchni. Dla  $\theta > 90^\circ$  wartość  $CA$  na powierzchni rozwiniętej rośnie. Kąt zwilżania rośnie również, gdy powierzchnia zamkniętego gazu w rowkach jest duża. Efekt rozwinięcia powierzchni polega na wzmocnieniu właściwości danego materiału.

Przeprowadzone pomiary potwierdzają powyższe teorie. Obserwuje się zmianę  $CA$  od  $62^\circ$  dla wyjściowej płytki krzemowej gładkiej, poprzez  $70^\circ$  dla wymiarów struktur  $15/50 \mu\text{m}$  do  $102^\circ$  dla mniejszych -  $15/5 \mu\text{m}$ .

Wpływ rozwinięcia powierzchni badano za pomocą roztworów: PVDF/DMF- 1B, PVDF/aceton/toluen - 4, PVDF/NMP - 2, PMMA, OTS - 6.

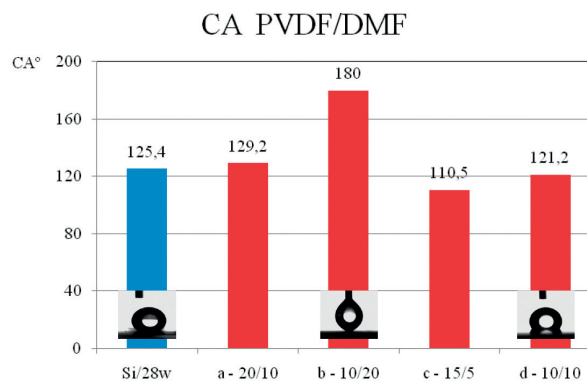
Rys. 8 przedstawia wyniki pomiarów kąta zwilżania polimeru PVDF dyspergowanego w DMF na gładkich podłożach krzemowych i z rozwiniętą powierzchnią. Polimer PVDF/DMF wykazuje właściwości hydrofobowe z kątem zwilżania od  $110,5^\circ$  do  $125,4^\circ$ . Struktury a -  $20/10(m/d)$ , c -  $15/5(w/p)$ , d -  $10/10 \mu\text{m}(w/p)$  nie gwarantują powierzchni superhydrofobowych. Jedynie geometria b -  $10/20 \mu\text{m}(w/p)$  dla której  $CA = 180^\circ$  (Rys. 8)

jest skuteczną metodą służącą do zmniejszenia stopnia zwilżalności.

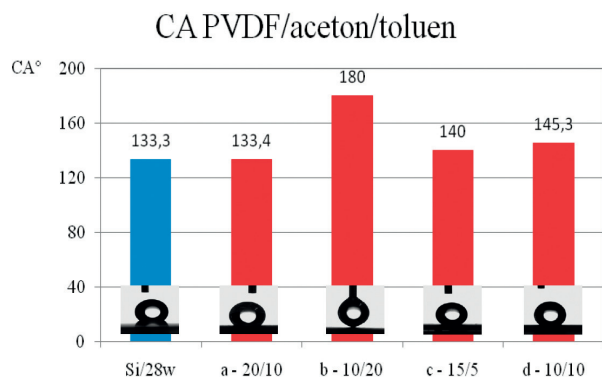
Ze wstępnie przebadanych próbek najlepszymi parametrami charakteryzował się polimer PVDF w ośrodku aceton/toluen (roztwór 4). Oceniano go pod względem jakości rozłożenia, wartości kąta zwilżania. Roztwór 4 nakładany metodą sedimentacji, na gładkiej powierzchni krzemu posiadał stopień zwilżalności na poziomie  $133^\circ$  (21s). Zgodnie z teorią Wenzel'a oraz Cassie'go spodziewano się wzmocnienia efektu hydrofobowości. Założenia potwierdziły wyniki badań zestawione na Rys. 9. Wartość  $CA = 180^\circ$  oznacza, że kropla nie osiada na powierzchni, lecz jest przez nią odpychana. Oceniając wpływ rodzaju rozwinięcia powierzchni - geometrii struktur okazuje się, że kropla wody jest odpychana przez film z roztworu 4 (PVDF/aceton/toluen) na strukturze b -  $10/20 \mu\text{m}$  (Rys. 9.). Negatyw tej geometrii a -  $20/10 \mu\text{m}$  nie daje tak spektakularnych wyników (Rys. 9.). Tak rozwinięta powierzchnia, dla tego roztworu nie poprawia w stosunku do gładkiego krzemu wartości  $CA$ . Na pozostałych strukturach c -  $15/5(w/p)$ ; d -  $10/10(w/p)$  wartość  $CA$  rośnie odpowiednio tylko o ok 5 i 8%, dając jednak kąty, które charakteryzują powłoki superhydrofobowe (Rys. 9).

Na przykładzie polimeru PVDF/NMP (roztwór 2) obserwowano jak duże zmiany może wprowadzić rozwinięcie powierzchni. Polimer PVDF w ośrodku NMP wykazywał silne właściwości hydrofilowe na gładkim krzemie, przeniesiony na ustrukturyzowaną powierzchnię charakteryzował się wartościami  $CA$   $122,7^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $125^\circ$  i  $180^\circ$  (odpowiednio dla struktur a, b, c, d).

Kolejnym badanym roztworem był rezyst PMMA. PMMA na gładkim podłożu krzemowym ma kąt zwilżania

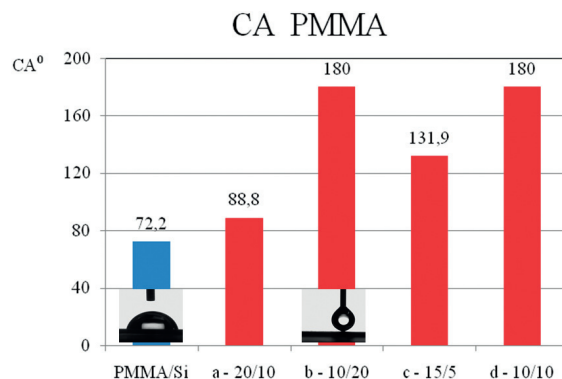


**Rys. 8.** Wartość kąta zwilżania  $CA$  dla PVDF/DMF (roztwór 1B) osadzanych metodą wirowania na podłożach krzemowych gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a -  $20/10(m/d)$ ; b -  $10/20(w/p)$ ; c -  $15/5(w/p)$ ; d -  $10/10 \mu\text{m}(w/p)$ , gdzie:  $m/d$  -  $m$  oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a  $d$  średnica tego otworu;  $w/p$  -  $w$  to bok kwadratu wzgórek, a  $p$  przerwa - odległość między wzgórkami.  
**Fig. 8.** The values of  $CA$  of PVDF/DMF obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a -  $20/10(m/d)$ ; b -  $10/20(w/p)$ ; c -  $15/5(w/p)$ ; d -  $10/10 \mu\text{m}(w/p)$ , where  $m/d$  -  $m$  distance between etched holes,  $d$  - diameter of these holes;  $w/p$  -  $w$  diameter of a hillock,  $p$  - distance between hillocks.



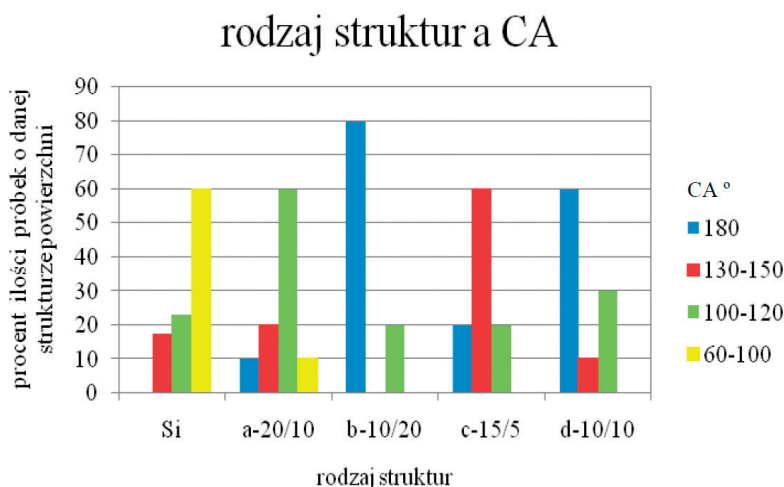
**Rys. 9.** Wartość kąta zwilżania CA dla PVDF/acetone/toluene (roztwór 4) osadzanych metodą sedymentacji na krzemowych podłożach gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), gdzie:  $m/d$  -  $m$  oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a  $d$  - średnica tego otworu;  $w/p$  -  $w$  to bok kwadratu wzgórek, a  $p$  przerwa - odległość między wzgórkami.

**Fig. 9.** The values of CA of PVDF/acetone/toluene obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), where  $m/d$  -  $m$  distance between etched holes,  $d$  - diameter of these holes;  $w/p$  -  $w$  diameter of a hillock,  $p$  distance between hillocks.



**Rys. 10.** Wartość kąta zwilżania CA dla PMMA osadzanych na krzemowych podłożach gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), gdzie:  $m/d$  -  $m$  oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a  $d$  - średnica tego otworu;  $w/p$  -  $w$  to bok kwadratu wzgórek, a  $p$  przerwa - odległość między wzgórkami.

**Fig. 10.** The values of CA of PMMA obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ), where  $m/d$  -  $m$  distance between etched holes,  $d$  - diameter of these holes;  $w/p$  -  $w$  diameter of a hillock,  $p$  distance between hillocks.



**Rys. 11.** Histogram kąta zwilżania dla próbek o geometrii: a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ).

**Fig. 11.** A histogram of the wetting angles of samples with the following surface geometry: a - 20/10 ( $m/d$ ); b - 10/20 ( $w/p$ ); c - 15/5 ( $w/p$ ); d - 10/10  $\mu\text{m}$  ( $w/p$ ).

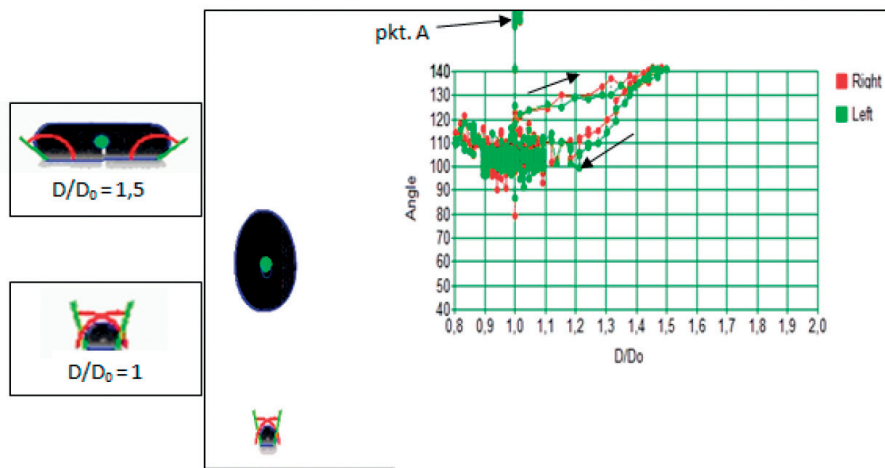
72° (niebieski kolor Rys. 10). Kładąc warstwę rezystu na podłożu ze strukturami uzyskuje się poprawę o 15° dla geometrii "a", prawie dwukrotną dla "c" i osiągamy poziom  $CA = 180^\circ$  dla struktur "b" i "d" (kolor czerwony Rys. 10).

Octatrchlorosilan OTS (roztwór 6) nakładany na gładkie podłoża krzemowe nie charakteryzował się niczym szczególnym. Jego stopień zwilżalności kształtował się na poziomie odpowiednio ok. 110° CA. Silan rozwirowywany na płytkach z żądaną geometrią osiągnął kąt zwilżania 120°. Wytypowane struktury poprawiają nieznacznie para-

metry warstwy, ale żadna z nich nie gwarantuje uzyskania powierzchni superhydrofobowych.

Z przeprowadzonych badań nasuwa się wniosek zgodny z teorią Wenzel'a, Cassie'go, że strukturyzacja powierzchni wzmacnia efekt hydrofobowy. Rys. 11 przedstawia analizę ilościową rodzaju geometrii w różnych zakresach CA. Wynika z niego, że kąt zwilżania  $CA = 180^\circ$ , dla którego kropla wody nie adsorbuje się na powierzchni najczęściej pojawia się na strukturze b - 10/20  $\mu\text{m}$  (Rys. 3 - b) (w 80% płytek z taką strukturą powierzchni). Warto tutaj zwrócić uwagę, że właśnie ta struktura najbardziej swoją





**Rys. 12.** Zależność kąta zwilżania od stosunku  $D/D_0$ , otrzymana w wyniku pomiarów dynamicznych warstwy PVDF/acetone/toluen osadzonej na rozwiniętej powierzchni  $c - 15/5 \mu\text{m}$  ( $w/p$ ), mierzone z lewej (left) i prawej (right) strony kropli, gdzie  $D$  jest średnicą zdeformowanej kropli, a  $D_0$  średnicą kropli przed uderzeniem w powierzchnię.

**Fig. 12.** The dependence of the wetting angle on the  $D/D_0$  ratio obtained in a dynamic mode test of the PVDF/acetone/toluene layer deposited on the developed surface  $c - 15/5 \mu\text{m}$  ( $w/p$ ), measured from the left and right side of a drop, where  $D$  is a diameter of a deformed drop whose diameter before collision was  $D_0$ .

geometrią przypomina budowę liści lotosu. Również zadawalające wyniki daje struktura  $d - 10/10 \mu\text{m}$ . Struktura  $a - 20/10 \mu\text{m}$  (Rys. 3 - a) nie gwarantuje poprawy własności hydrofobowych. Struktura  $c - 15/5 \mu\text{m}$  spełnia również kryteria powierzchni hydrofobowych ponieważ próbki uzyskane na niej cechowały kąty z zakresu  $130^\circ - 150^\circ$ . Gładkie powierzchnie krzemowe w 60% próbek posiadały  $CA$  z przedziału  $60^\circ - 100^\circ$ , czyli miały charakter hydrofilowy lub lekko hydrofobowy.

### 3.4. Pomiar dynamiczny kąta zwilżania

Pomiary dynamiczne kąta zwilżania przeprowadzono na próbkach z roztworu 4 - PVDF/acetone /toluen na czterech różnych geometriach struktur. Rys. 12 przedstawia zależność kąta zwilżania od stosunku  $D/D_0$ , gdzie  $D$  jest średnicą zdeformowanej kropli na płytce, a  $D_0$  średnicą kropli przed uderzeniem w powierzchnię. Kropla o objętości  $5 \mu\text{l}$  spadała z wysokości ok 3 cm. Kropla przed zderzeniem (pkt A, Rys. 12) ma parametry  $D/D_0 = 1$ , po zderzeniu z powierzchnią i maksymalnej deformacji  $D/D_0 = 1,5$  przy zachowaniu dobrej zwilżalności  $CA = 140^\circ$ . Po oderwaniu się części kropli (*jetting*) pozostałość na powierzchni charakteryzuje się  $D/D_0=1$  i kątem zwilżania  $CA = 100^\circ$ , natomiast kropla odrzucona nie jest zwiarywana na Rys. 12.

Na filmie, zaobserwowano zjawisko odrzutu - *jettingu* (Rys. 12). Kropla uderzając w podłoże, rozpląszcza się, rozrywa się i jej część lub całość cofa się do góry. W przypadku warstw hydrofobowych jest to bardzo pożądane zjawisko. Dla tego rodzaju pomiarów istotnym parametrem oprócz kąta jest efekt powracania kropli do swego pierwotnego kulistego kształtu -  $D/D_0$ . Przedstawione wyniki dla próbki ze strukturą  $c - 15/5 \mu\text{m}$  mają postać zbliżoną do histerezy, ponieważ dla tej próbki  $CA$  dla kropli rozszerzającej się jest większe niż dla kropli malejącej.

Wyniki pomiarów dynamicznych kąta nieco odbiegają od wartości wyznaczonych z metody "siedzącej" kropli. Testowe próbki nie potwierdzają np., że struktura  $b - 10/20 \mu\text{m}$  gwarantuje pojawienie się warstw superhydrofobowych.

Najbardziej bliska ideału w kontekście pomiarów dynamicznych jest próbka ze strukturą  $c - 15/5 \mu\text{m}$  i  $d - 10/10 \mu\text{m}$ . Kąt  $CA$  jest na poziomie  $130^\circ - 140^\circ$ .

## 4. Wnioski.

Przedmiotem badań było przygotowanie i ocena własności powierzchni hydrofobowych pokrytych polimerami organicznymi. W ramach realizacji tematu poddane zostały weryfikacji polimery: PVDF, OTS, PMMA rozpuszczone w różnych nośnikach, na gładkich podłożach krzemowych oraz z rozwiniętą powierzchnią. Oceniano również wpływ metody nakładania i stężenia roztworów na jakość warstw i stopień zwilżania powierzchni. Najlepszymi parametrami charakteryzował się polimer PVDF w osrodku acetone/toluen (roztwór 4). Oceniano go pod względem możliwości uzyskania jednorodnego roztworu polimeru, jakości rozłożenia na płytce oraz wartości kąta zwilżania.  $CA$  uzyskane na gładkim podłożu wynosiło  $133^\circ$ . Na podłożu z rozwiniętą powierzchnią kropla wody ( $5 \mu\text{l}$ ) była odpychana przez warstwę ( $180^\circ$ ). Oddziaływania międzyfazowe są w tym przypadku dużo słabsze niż siły kohezji. Przeanalizowano również w sposób ilościowy zależność wartości kąta zwilżania od geometrii powierzchni.  $CA = 180^\circ$ , dla którego kropla wody nie adsorbuje się na powierzchni najczęściej pojawia się na strukturze typu  $b - 10/20 \mu\text{m}$  (80% płytek z taką strukturą powierzchni).

Struktura ta jest najbardziej zbliżona do budowy liścia lotosu. Przeprowadzono testowe próby pomiarów dynamicznego kąta zwilżania polimeru PVDF/aceton/toluen, w których obserwuję się pożądane zjawisko powrotu kropli do kształtu kulistego oraz odrzutu - *jettingu*. Jest to szczególnie wyraźne na strukturach typu c – 15/5 i d - 10/10 $\mu$ m, dla których maksymalny kąt CA jest na poziomie 130° - 140°. Podobne wartości kąta zwilżania uzyskuje się w pomiarach statycznych.

Powierzchnie hydrofobowe mają bardzo szerokie zastosowanie, począwszy od przemysłu tekstylnego poprzez wykorzystanie w życiu codziennym (powierzchnie antyadhezyjne, samoczyszczące) oraz do przemysłu lotniczego. Celowo sfunkcjonalizowane powierzchnie mogą być stosowane np. w aeronautyce. Zastosowanie materiałów o hydrofobowym charakterze to sposób na przeciwdziałanie oblodzeniu i tym samym zwiększenie bezpieczeństwa lotu.

## Podziękowanie

Testowe próby pomiarów dynamicznego kąta zwilżania polimeru PVDF/aceton/toluen prowadzone były przy współpracy z grupą prof. J. Rokickiego z MEiL Politechniki Warszawskiej.

## Bibliografia

- [1] *Rozwiązania techniczne naśladowujące naturę*, Wykład Politechnika Wrocławska
- [2] Feng L., Li S. H., et al.: Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1857 – 60
- [3] Yong J., Yang Q., Chen F., et al.: A bioinspired planar superhydrophobic microboat, *J. Micromech. Microeng.*, 2014, 24, 035006
- [4] Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., et al.: Design

of ice-free nanostructured surfaces Based on repulsion of impacting water droplets, *ACS Nano*, 2010, 4, 12, 7699 – 7707

- [5] Rafiee J., Rafiee M. A., Yu Z. Z., Koratka N.: Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 19, 2151 – 2154
- [6] Pisarski M., Marczak J., Celichowski G., Sobieraj G.: Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties, *Central European Journal of Physics*, 2012, 10, 5, 1197 – 1201
- [7] Dong J., Yao Z., Yang T., Jiang L., Shen C., Control of superhydrophilic and superhydrophobic graphene interface”, *Scientific Reports*, 2013, 3 : 1733, 1 – 6
- [8] [http://www.polimery.umcs.lublin.pl/HTML/pom/solv\\_prop.pdf](http://www.polimery.umcs.lublin.pl/HTML/pom/solv_prop.pdf)
- [9] Marmur A.: Wetting of hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be, *Langmuir*, 2003, 19, 20, 8343 – 8348

## Zdjęcia zaczerpnięte ze stron wikipedii.

- pociąg Shinkansen - Artemy Voikhansky - praca własna (Rys.1.)
- zimorodek , CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=370468> (Rys.1.)
- haczyki na owocostanie łopianu: original file: user:Pethan; this version: User:Jahoe. - Praca własna; based on file:Arctium lappa01.jpg., CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1100905>. (Rys.1.)
- velcro CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=637797> (Rys.1.)
- struktura liścia lotosu: William Thielicke website: “More pictures and bionics”. (Rys.2.)
- kwiat lotosu: By PalmBeaches974 - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=22960351> (Rys.2.)