

Fluorokarbofunkcyjne silany jako prekursorzy materiałów silnie hydrofobowych

Joanna KARASIEWICZ – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; Agnieszka DUTKIEWICZ – Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, Poznań, Hieronim MACIEJEWSKI* – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 11, 945–956

Wprowadzenie

Rozwój społeczeństwa opiera się na rozwoju materiałów. To one efektywnie go przyspieszają, ale zarazem pojawia się potrzeba tworzenia nowych produktów o specyficznych właściwościach. Dobrze zdefiniowane i powszechnie stosowane materiały wytworzone z metali, ceramiki czy tworzyw sztucznych nie są już w stanie sprostać wymaganiom stawianym przez nowe kierunki zastosowań. Jednocześnie ciągłą inspiracją w poszukiwaniu nowych rozwiązań jest otaczająca nas natura; próby jej odwzorowania oraz naśladowania przyczyniły się do wytworzenia wielu nowych produktów [1]. Jednym z nich są materiały o właściwościach hydrofobowych, a w szczególności superhydrofobowych, które w ostatnich latach wzbudzają zainteresowanie wielu ośrodków naukowych i dużych koncernów produkcyjnych. Hydrofobowość i hydrofilowość są pojęciem względnym, a prostą ilościową metodą wyznaczania względnego stopnia oddziaływania cieczy z powierzchnią stałą jest określenie kąta zwilżania. Na powierzchniach hydrofobowych woda przybiera kształt kropli, a kąt zwilżania jest wyższy niż 90° . Wartość ta jest tym wyższa im bardziej hydrofobowa jest powierzchnia. Jednakże, teoretycznie maksymalny kąt zwilżania dla wody na gładkiej powierzchni może wynieść 120° [2]. Natomiast powierzchnia superhydrofobowa charakteryzuje się kątem zwilżania wyższym niż 150° , ale aby to osiągnąć, to oprócz modyfikacji powierzchni związkami o bardzo niskiej energii powierzchniowej, należy nadać tej powierzchni odpowiednią chropowatość. Jest to właśnie przykład zaczerpnięty z natury, odwzorowujący powierzchnię liści lotosu, które pomimo, że rosną na terenach bagiennych, nigdy się nie brudzą. Mają zdolności do samooczyszczania [3]. Obecnie jest coraz więcej doniesień opisujących sposób wytwarzania powierzchni superhydrofobowych i ich wykorzystania, jako powłoki samooczyszczające [4], antyoblodzeniowe [5, 6], olejoodporne [7], antykorozyjne [8, 9] i wiele innych. Podglądając naturę opracowano różnorodne techniki wytwarzania chropowatych powierzchni, np. chemiczne trawienie [10], zastosowanie nieorganicznych lub organicznych szablonów [11], obróbka plazmą [12], rozdział faz [13] oraz samonakładanie się koloidu [14]. W szczególności ta ostatnia metoda jest bardzo popularna, bo dzięki wytwarzaniu i nanoszeniu na powierzchnię cząstek i nanocząstek możliwa jest łatwa kontrola jej chropowatości [15]. Jednakże o właściwościach hydrofobowych będzie decydował głównie ten związek chemiczny, którym pokryjemy odpowiednio przygotowaną powierzchnię, o określonej morfologii. W tej dziedzinie prym wiodą związki zawierające fluor. Polimery na bazie fluoru, oprócz bardzo małej swobodnej energii powierzchniowej i dużej stabilności termicznej, odznaczają się bardzo dobrą odpornością chemiczną i małym współczynnikiem tarcia [16, 17]. W tej grupie związków znajdują się także fluorofunkcyjne związki krzemu, które łączą w sobie znakomite cechy silikonów i polimerów fluorowanych [18]. Do wytwarzania materiałów hydrofobowych stosowano zarówno fluorofunkcyjne trichloro- i trialkoksylany [2, 19, 20] oraz fluorosilikony [18, 21, 22], a w ostatnim czasie także fluoro-

funkcyjne silseskwioxany [23–25]. Pomimo znakomych efektów, jakie można uzyskać poprzez modyfikację powierzchni za pomocą fluorofunkcyjnych związków krzemoorganicznych, ich zastosowanie nie jest zbyt rozpowszechnione. Jest to spowodowane głównie wysoką ceną i słabą dostępnością surowców, a także złożoną i trudną technologią ich syntezy. Zespół Autorów opracował w ostatnim czasie metodę syntezy różnorodnych fluorokarbofunkcyjnych pochodnych krzemu [26–30], która stanowi alternatywę do już istniejących rozwiązań i może przyczynić się do szerszego zastosowania tych pochodnych w produkcji materiałów hydrofobowych. W metodzie tej wykorzystuje się alkohole fluorowane, które są tańsze i łatwiej dostępne aniżeli powszechnie stosowane jodki fluoroalkilowe. Alkohole poddaje się sprzężaniu z chlorkiem allilu (w reakcji Williamsona) i tak otrzymany eter allilowo-fluoroalkilowy jest poddawany procesowi hydrosililowania dowolną pochodną zawierającą wiązanie Si-H. Dzięki temu metoda ta jest uniwersalna i pozwala otrzymać fluorofunkcyjne silany, polisiloksany i silseskwioxany [30].

W większości dotychczas stosowanych aplikacji używano perfluorowanych silanów o długich łańcuchach i dużej zawartości fluoru, głównie heptadekafluorodecylotrimetoksylanu i dłuższych [31–36]. Natomiast w naszej metodzie fluorowane podstawniki zawierają tlen (ze względu na zastosowanie, jako surowca alkoholi), a ponadto, ze względu na dużą dostępność oktafluoropentanolu, grupy te zawierają tylko 8 atomów fluoru.

Dlatego w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących zastosowania oktafluoropentylotripropylotrioksylanu do modyfikacji powierzchni i określenia, czy związek ten może być prekursorem materiałów silnie hydrofobowych. Modyfikacja powierzchni była prowadzona zarówno roztworem czystego silanu jak również w połączeniu z wcześniejszą modyfikacją powierzchni różnymi krzemionkami.

Część doświadczalna

Stosowane odczynniki

5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentan, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ oraz 3-(alliloksy)-1,1,2,2-tetrafluoropropan, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ otrzymano stosując metodę Williamsona, zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [29]. Oktafluoropentanol i tetrafluoropropanol otrzymano ze Spółki Grupa Azoty S.A. Tarnów. Trietoksylan $[\text{HSi}(\text{OEt})_3]$, tetraetoksylan (TEOS), 3-glicydyoksypropylotrietoksylan (GPS) $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ i 3-aminopropylotrietoksylan (APS) $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ zakupiono w P.I.W. „UniSil”. Siloksyłowy kompleks rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_2)(\text{cod})\}_2]$ został zsyntezowany zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [37]. Heptadekafluorodecylotrimetoksylan oraz wszystkie pozostałe odczynniki i rozpuszczalniki zakupiono w firmie Aldrich, a nanokrzemionki Aerosil 130 i Aerosil 300 otrzymano z firmy Evonik.

Metodyka pomiarów

Prowadzone syntezy monitorowano zarówno w kontekście postępów reakcji, jak i po ich zakończeniu, w celu identyfikacji

Autor do korespondencji:

Prof. dr hab. inż. Hieronim MACIEJEWSKI, e-mail: maciejm@amu.edu.pl

otrzymanego produktu, stosując chromatografię gazową oraz spektroskopię w podczerwieni. Badania identyfikacyjne wyizolowanych produktów wykonano na podstawie analizy magnetycznego rezonansu jądrowego.

Analizę chromatograficzną wykonano na chromatografii SRI Instruments INC model SRI 8610C z detektorem TCD, wyposażonym w kolumnę Varian CP-SIL 5CB. Widma w podczerwieni zarejestrowano na spektrometrze FT-IR firmy Bruker model Tensor 27, wyposażonym w przystawkę SPECAC Golden Gate diamond ATR. Widma zbierano w zakresie od 500 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} wykonując zawsze po 16 skanów dla tła i próbek.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego NMR: ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75MHz) i ^{29}Si NMR (59 MHz) wykonano na spektrometrze Firmy Varian XL 300. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej.

Pomiary kąta zwilżania wykonano aparatem firmy Krüss model DSA 100 Expert do automatycznego określania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej oraz napięcia powierzchniowego i międzyfazowego przy pomocy analizy kształtu kropli.

Charakterystykę powierzchni przygotowanych próbek przeprowadzono z użyciem mikroskopii sił atomowych w trybie akustycznym (AAC-AFM). Badania wykonano na mikroskopie firmy Agilent 5500 z użyciem krzemowych dźwigienek BudgetSensors AllinOne przy częstotliwości 150 – 400 kHz. Parametry chropowatości próbek (R_a i R_q) wyznaczono z wykorzystaniem pakietu oprogramowania WSxM 5.0 Develop 6.5

Synteza fluorokarbofunkcyjnych trietoksylanów

Synteza 3-(oktafluoropentylloksypropylo)trietoksylanu (FS)

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszało magnetyczne oraz termometr umieszczono 42 mL (0,2 mola) eteru allilowo-oktafluoropentylowego (10% nadmiar), 34 mL (0,18 mola) trietoksylanu i 0,29 mg $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ (5×10^{-5} mola Rh/1 mol SiH). Mieszanie reakcyjną ogrzano do temp. 120°C i w tych warunkach utrzymywano przez 2 godz., kontrolując postęp reakcji za pomocą metod spektroskopowych (FT-IR). Zanik pasma przy 2 120 cm^{-1} , pochodzącego od ugrupowania Si-H był dowodem, że cały trietoksylorksan uległ przereagowaniu. Po tym czasie mieszanie reakcyjną schłodzono i poddano destylacji w celu usunięcia nieprzereagowanych produktów. Frakcję produktu destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (2 mmHg) w temp. 108-110°C. Otrzymano 78,24 g produktu, co stanowi 98% wydajności. Produkt zidentyfikowano w oparciu o analizę NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 0,60 (2H, SiCH_2); 1,13 (9H, CH_3); 1,67 (2H, CH_2); 3,17 (2H, CH_2O); 3,47 (2H, OCH_2CF_2); 3,72 (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,59 (1H, CF_2H);

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): 6,73 (SiCH_2); 18,38 (CH_3); 23,34 (CH_2); 58,47 (OCH_2CH_3); 67,52 (OCH_2CF_2); 75,03 (CH_2O); 108,17, 111,53, 116,00 (CF_2); 119,39 (CF_2H);

^{29}Si NMR (C_6D_6 , 298 K, 59,6 MHz) δ (ppm): -46,14 SiCH_2 ;

Synteza 1,1,2,2-tetrafluoropropylotrietoksylanu

Syntezę przeprowadzono w analogiczny sposób, z tą różnicą że zamiast eteru allilowo-oktafluoropentylowego zastosowano eter allilowo-tetrafluoropropylowy. Po zakończeniu reakcji mieszanie reakcyjną poddano destylacji próżniowej zbierając główną frakcję przy 84-87°C/2mmHg. Otrzymano 21,2 g produktu, co stanowi 92% wydajności teoretycznej. Produkt poddano analizie NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , 298K, 300MHz) δ (ppm): 0,57 (2H, SiCH_2); 1,15 (9H, CH_3); 1,64 (2H, CH_2); 3,10 (2H, CH_2O); 3,37 (2H, OCH_2CF_2); 3,78 (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,59 (1H, CF_2H)

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298K, 75, 5MHz) δ (ppm): 6,77 (SiCH_2); 18,43 (CH_3); 23,27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 58,48 (OCH_2CH_3); 67,97 (OCH_2); 74, 60 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 109,58 (CF_2); 115,37 (CF_2H)

^{29}Si NMR (C_6D_6 , 298K, 59,6MHz) δ (ppm): -46,18 ($(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2$)

Metodyka nanoszenia roztworów aplikacyjnych

Modyfikacja za pomocą fluorokarbofunkcyjnych silanów

- Poprzez zanurzenie
Płytkę szklaną umieszczano bezpośrednio w przygotowanym 5% roztworze silanizującym na 5 minut. Po tym czasie płytkę wyjmowano i przez 3 minuty suszono na powietrzu. Ponownie zanurzano na 5 sekund i suszono przez 3 minuty na powietrzu. Proces powtarzano 5-krotnie. Po zakończeniu modyfikacji, płytki suszono w temperaturze 120°C przez 1 godzinę.

- Zanurzenie z udziałem ultradźwięków

W metodzie tej zastosowano taką samą procedurę jak powyżej z tą różnicą, że nakładanie powłoki odbywało się z udziałem ultradźwięków, poprzez umieszczenie zlewki z roztworem związku modyfikującego (w którym zanurzano płytki szklane) w myjce ultradźwiękowej.

- Z fazy gazowej

Oczyszczone płytki szklane umieszczano w teflonowych statywach, które następnie umieszczano w górnej części stalowego autoklawu o pojemności 250 ml. Na dno autoklawu wlewano 75ml 5% roztworu związku modyfikującego w toluenie. Roztwór nie dotykał płytek szklanych. Autoklaw umieszczono w komorze grzewczej o temp. 120°C na 2 godziny, aby umożliwić oparom związku krzemooorganicznego reakcję z grupami hydroksylowymi na powierzchni płytek szklanych. Po zakończeniu ogrzewania autoklaw otwierano, a wyjęte płytki suszono w temp. 120°C przez 1 godzinę.

2.4.2. Dwustopniowa modyfikacja płytek szklanych: wstępna za pomocą zolu krzemionkowego i właściwa za pomocą fluorofunkcyjnego silanu

Przygotowano dwa wyjściowe zole: kwaśny – mieszając 1,07 mL tetraetoksylanu (TEOS), 10,13 mL alkoholu etylowego oraz 1 mL kwasu solnego w temp. 60°C, przez dwie godziny, oraz zasadowy – mieszając 1,07 mL tetraetoksylanu, (TEOS), 5,06 mL alkoholu etylowego, 3 mL wody oraz 3,3 mL wody amoniakalnej w temp. 25°C przez 1 godzinę, a następnie do każdego z nich dodano 12,66 mL alkoholu etylowego oraz kolejną porcję tetraetoksylanu (TEOS) stanowiącą 20% ilości wyjściowej.

Odpowiednią ilość przygotowanych zoli (5% wag.) mieszano z krzemionką Aerosil 130, Aerosil 300 bądź mieszaniną obu krzemionek (2 – 0,3% wag) w etanolu, w temp. 25°C przez 30 minut, i tak przygotowany zol krzemionkowy nanoszono na płytki szklane poprzez zanurzenie (z udziałem ultradźwięków). Następnie płytki suszono w temp. 120°C, przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu na płytki nanoszono 5% zakwaszony roztwór modyfikatora (FS) w etanolu, stosując metodę zanurzeniową i następnie ponownie je suszono w temperaturze 120°C, przez 1 godzinę.

Funkcjonalizacja krzemionek Aerosil 130 oraz Aerosil 300 i sposób ich nanoszenia na podłoże

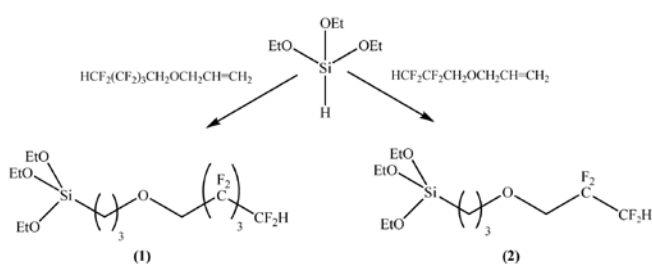
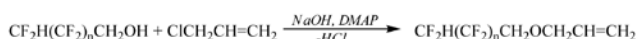
W kolbie umieszczono 5 g odpowiedniej krzemionki (Aerosil 300 lub Aerosil 130), 300 ml alkoholu izopropylowego oraz 6,50 mL 3-glicydoksypropylotrietoksylanu – GPS (lub 3-aminopropylotrimetoksylanu – APS). W przypadku modyfikacji za pomocą GPS, pH roztworu obniżono do poziomu pH= 3 i ogrzewano w temp. 80°C przez 1 godzinę, a następnie ochłodzono i pH mieszaniny podniesiono do poziomu pH= 6,5 i ponownie ogrzewano w temp. 80°C przez kolejne 2,5 godziny. W przypadku modyfikacji za pomocą APS mieszaninę ogrzewano w temp. 60°C przez 4 godziny.

Po zakończeniu modyfikacji, krzemionki sączone i przemywano alkoholem izopropylowym, a następnie suszono w temp. 120°C przez 2 godziny i później w temp. 80°C przez 24 godziny.

Płytki szklane modyfikowano wstępnie poprzez zanurzenie w 2% roztworze 3-aminopropylotrietoksylanu lub 3-glicydoksypropylotrietoksylanu, a następnie zanurzając w 1% roztworze modyfikowanej krzemionki, Aerosil 130 lub 300, zawierającej odpowiednio grupy glicydylowe bądź aminowe. Płytkę suszono w temp. 120°C przez 1 godzinę a po ochłodzeniu modyfikowano 2% roztworem 3-(oktafluoropentylloksy)propylotrietoksylanu i ponownie suszono w temp. 120°C przez 1 godzinę.

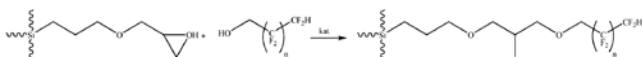
Wyniki badań i ich omówienie

Fluorokarbofunkcyjne silany otrzymano opierając się na procesie hydrosililowania eterów allilowo-fluoroalkilowych za pomocą trietoksylanu, zgodnie z opracowaną ogólną technologią wytwarzania [30]. W wyniku przeprowadzonych syntez, przedstawionych na Schemacie 1, otrzymano eter allilowo-fluoroalkilowy, a następnie, z dużymi wydajnościami, dwie pochodne:



Schemat 1. Synteza eterów allilowo-fluoroalkilowych oraz fluorofunkcyjnych silanów, stosowanych w dalszych badaniach

W przypadku innych związków krzemu, czyli polisiloksanów i silseskwioxanów, możliwa jest też inna metoda syntezy fluorofunkcyjnych pochodnych, w której można bezpośrednio zastosować alkohol fluorowany, bez potrzeby jego przekształcania w eter allilowy. W tym celu wykorzystuje się dużą reaktywność pierścienia oksiranowego w pochodnych epoksydowych, zgodnie ze Schematem 2:



Schemat 2. Synteza fluorokarbofunkcyjnych pochodnych krzemu poprzez reakcję grupy epoksydowej z alkoholami fluorowanymi

Niestety w przypadku 3-glicydoksypropylotrietoksylanu, reakcja z alkoholem oktafluoropentylowym nie powiodła się, gdyż następuje w pierwszej kolejności transestryfikacja, w wyniku której grupy etoksydylowe zostają zastąpione oktafluoropentylloksylowymi. Przeprowadzono także reakcję eteru allilowo-glicydylowego z alkoholem oktafluoropentylowym, i tak wytworzony produkt poddano hydrosililowaniu za pomocą trietoksylanu. Niestety i w tym przypadku bez powodzenia, gdyż grupa hydroksylowa, powstała w wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego ulegała kondensacji z grupami etoksydylowymi przy krzemie. Dlatego w przypadku fluorofunkcyjnych silanów synteza w oparciu o procesy hydrosililowania jest najbardziej efektywną.

Do dalszych badań zastosowano dwie powyższe pochodne, a biorąc pod uwagę, że na właściwości hydrofobowe istotny wpływ ma długość łańcucha fluoroalkilowego, to dla porównania, zastosowano także komercyjnie dostępny heptadekafluorodecylotrimetoksylan (MeO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CF₃ (3). Płytki szklane modyfikowano roztworami tych związków stosując trzy sposoby nakładania, po-

przez (i) zanurzenie płytek w roztworze, (ii) zanurzenie w analogicznym roztworze, ale umieszczonym w myjce ultradźwiękowej, oraz (iii) nakładanie z fazy gazowej, czyli umieszczenie płytki w oparach silanu. Po modyfikacji płytki suszono w 120°C przez 1 godzinę a następnie wykonywano pomiar kąta zwilżania za pomocą goniometru. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabelcy 1.

Tablica 1

Wartości kąta zwilżania (WCA) dla powierzchni płytek szklanych modyfikowanych za pomocą 5% roztworów fluorokarbofunkcyjnych silanów, przy użyciu trzech metod

Silan	Wartość kąta zwilżania dla powierzchni nałożonej poprzez		
	zanurzenie	Zanurzenie + ultradźwięki	Z fazy gazowej
(1)	88°	89°	96°
(2)	96°	97°	106°
(3)	114°	113°	114°

Uzyskane wyniki potwierdzają, że długość łańcucha alkilowego i ilość atomów fluoru w nim zawartych wpływają na właściwości hydrofobowe. Najgorsze wyniki, ale świadczące o wytworzeniu się powierzchni hydrofobowej, uzyskano w przypadku zastosowania silanu (1) o najkrótszym łańcuchu, zawierającym tylko 4 atomy fluoru. Natomiast najlepsze wyniki uzyskano dla silanu (3), jednak biorąc pod uwagę, że zawiera on przeszło dwa razy tyle atomów fluoru niż silan (2) (i cztery razy tyle, co (1)), to różnica w wartości kąta zwilżania wcale nie jest tak duża. Ponadto łatwo zauważyć, że na właściwości hydrofobowe miał wpływ także sposób nanoszenia silanu. Dodatek ultradźwięków nie wpłynął na poprawę własności hydrofobowych wytworzonych powierzchni, gdyż są to związki o małych cząsteczkach i ich dostęp do powierzchni jest duży. W przypadku związków wielocząsteczkowych, ultradźwięki pomagają w lepszej ich orientacji i ustawieniu w stosunku do modyfikowanej powierzchni. Inną sytuację można zauważyć w przypadku nanoszenia związku (1) i (2) z fazy gazowej, gdzie nastąpił znaczny wzrost wartości kąta zwilżania. W przypadku związku (3) zmiany są niewidoczne, co można tłumaczyć zarówno znacznie mniejszą lotnością związku (3) w porównaniu do dwóch pozostałych a ponadto uzyskaniu już wartości zbliżonej do granicznej (dla powierzchni gładkich modyfikowanych wyłącznie metodą chemiczną), która wynosi 120° [2]. Jednocześnie uzyskana wartość kąta zwilżania (106°) dla powierzchni modyfikowanej za pomocą silanu (2), z fazy gazowej jest bardzo dobrym wynikiem tym bardziej, że związek ten ma mniejszą zawartość fluoru, a także, że obecny w łańcuchu atom tlenu nie wpływa na pogorszenie właściwości hydrofobowych. Na Rysunku 1 przedstawiono przykładowe kształty kropli wody naniesionej na płytkę niemodyfikowaną, dla której kąt zwilżania wyniósł 20° oraz modyfikowaną za pomocą (oktafluoropentylloksy)propylotrietoksylanu (2)

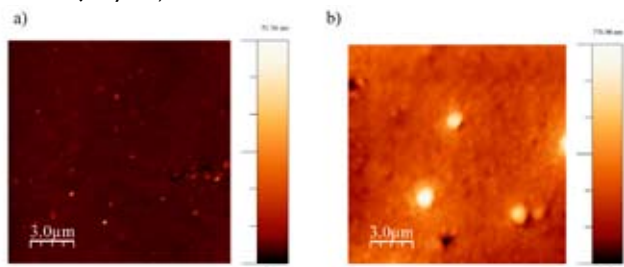


Rys. 1. Kształty kropli wody naniesionej na powierzchnię, a) niemodyfikowanej b) i modyfikowanej za pomocą silanu (2)

Na podstawie uzyskanych wyników sprawdzono, czy zastosowanie związku (2) do modyfikacji wcześniej przygotowanej powierzchni, o odpowiedniej chropowatości umożliwi uzyskanie powierzch-

ni silnie hydrofobowych. Znane są różne techniki umożliwiające zwiększenie chropowatości powierzchni, ale jedną z najprostszych jest zastosowanie nanoszenia krzemionki w procesie zol-żel. Zgodnie z metodą opisaną w literaturze [11], został przygotowany zol z tetraetoksyilanu, do którego dodawano nanokrzemionkę Aerosil 300 i Aerosil 130, o różnej wielkości ziarna, odpowiednio 7 nm i 16 nm, a także ich równowagową mieszaninę. Wcześniej przeprowadzono badania optymalizacyjne, mające na celu określenie optymalnego stężenia zolu i krzemionki w nim zawartej, które po naniesieniu na powierzchnię i dalszej jej modyfikacji, pozwoliły uzyskać najbardziej hydrofobowe powierzchnie. Wyznaczono, że optymalne stężenie zolu i krzemionki w etanolowym roztworze wynosi 5%: 1,2%. W doniesieniach literaturowych procesy zol-żel są prowadzone zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Dlatego w celu określenia, czy środowisko wytwarzania zolu krzemionkowego będzie miało wpływ na wytworzoną powierzchnię przygotowano roztwory zolu zasadowego i kwaśnego, w których zdyspergowano krzemionkę Aerosil 130 (A), Aerosil 300 (B) oraz ich mieszaninę w stosunku 1:1 (C). Po naniesieniu na powierzchnię, płytki poddawano dalszej modyfikacji za pomocą silanu (2) stosując metodę zanurzeniową. Po modyfikacji, dla wszystkich płytek wykonano pomiar kąta zwilżania. Nie zauważono różnic w wartościach kąta zwilżania dla powierzchni, które były modyfikowane z zolu kwaśnego lub zasadowego. Jednak ich wartości okazały się bardzo wysokie i wyniosły, ponad 140°.

Modyfikacja powierzchni poprzez przyłączenie do niej krzemionki znacząco wpłynęła na jej zróżnicowanie (zwiększenie chropowatości), co po modyfikacji chemicznej za pomocą fluorosilanu przełożyło się na znaczny wzrost jej hydrofobowości. Morfologia powierzchni wytworzonych powłok była badana za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Porównanie wyników pomiarów czystej płytki oraz pokrytej zolem krzemionkowym i w dalszym etapie silanem (2) wykazały znaczący wzrost chropowatości powierzchni dla płytki modyfikowanej (co ilustruje Rys. 2)



Rys. 2. Obrazy AFM dla powierzchni niemodyfikowanej płytki (a) i modyfikowanej zolem krzemionkowym, a następnie fluorokarbofunkcyjnym silanem (b)

Płytki po modyfikacji mają znacznie większą chropowatość, ale zarazem charakteryzują się dużą homogenicznością powierzchni. Różnice w wartościach kąta zwilżania są minimalne i wskazują, że dla krzemionki Aerosil 130 (o większym uziarnieniu) wartość kąta zwilżania jest wyższa o 3°. Tak minimalna różnica w wartościach spowodowana jest niewielkim zróżnicowaniem wielkości obu nanokrzemionek. Dlatego, chcąc jeszcze bardziej zróżnicować powierzchnię, przeprowadzono kilkietapową modyfikację powierzchni. W pierwszej kolejności wykonano funkcjonalizację krzemionek Aerosil 130 i Aerosil 300 za pomocą 3-aminopropylotrimetoksyilanu (APS) lub 3-glicydoksypropylotrimetoksyilanu (GPS). Następnie wykonano silanizację płytek tymi samymi silanami (zgodnie z procedurą opisaną w części doświadczalnej). Silanizowane płytki zanurzone w 1% roztworze funkcjonalizowanych krzemionek, przy czym, jeśli płytka była silanizowana za pomocą GPS to stosowano roztwór krzemionki modyfikowanej APS, i na odwrót. Po modyfikacji płytki suszono w 120°C i w ostatnim etapie modyfikowano przez zanurzenie w roztworze fluorofunkcyjnego silanu (2). Wartości kątów zwilżania przedstawiono w Tablicy 2.

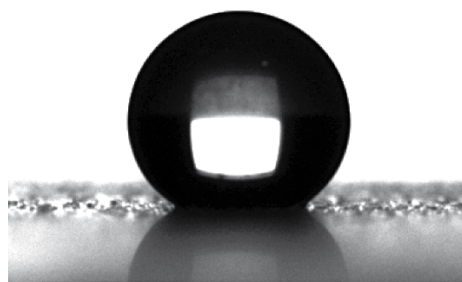
Tabela 2

Wartości kątów zwilżania powierzchni modyfikowanej organofunkcyjnymi silanami oraz funkcjonalizowaną krzemionką Aerosil 130 (A) i Aerosil 300 (B) i w końcowym etapie fluorokarbofunkcyjnym silanem (2)

Silan do wstępnej modyfikacji	Krzemionka modyfikowana za pomocą	Kąt zwilżania [°]
$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A + $\overline{OCH_2CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3}$	103
$\overline{OCH_2CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3}$	A + $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	151
$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	B + $\overline{OCH_2CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3}$	112
$\overline{OCH_2CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3}$	B + $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	146

A – Aerosil 130; B – Aerosil 300

Powyższe wyniki wskazują, że poprzez zastosowanie dodatkowego łącznika krzemionki z podłożem (funkcjonalizacją zarówno podłoża, jak i krzemionki) uzyskano wyższe zróżnicowanie powierzchni i tym samym wyższe wartości kątów zwilżania. Krzemionka o większym uziarnieniu (Aerosil 130) umożliwiła wytworzenie powierzchni superhydrofobowej (kąt zwilżania > 150°) (co ilustruje Rys. 3).

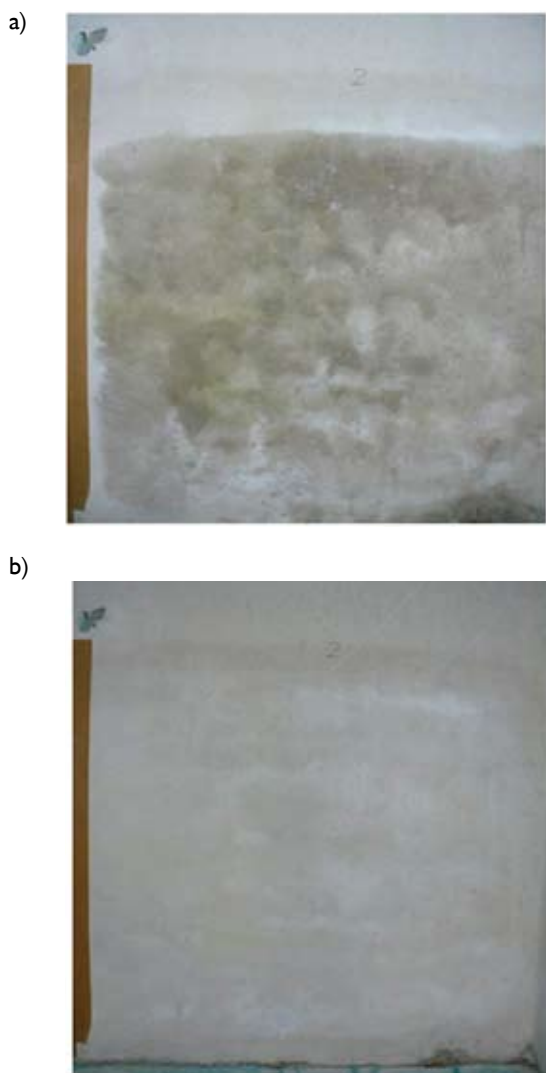


Rys. 3. Kształt kropli wody (WCA= 151°) dla płytki modyfikowanej wstępnie funkcjonalizowaną krzemionką Aerosil 130 z grupami NH_2 , i w końcowym etapie fluorofunkcyjnym silanem (2)

Jednocześnie można zauważyć, że przyłączenie do podłoża krzemionki funkcjonalizowanej za pomocą APS okazało się bardziej efektywne niż za pomocą GPS. Przyczyną może być lepsze łączenie (w dalszym etapie) fluorofunkcyjnego silanu (2) z tak funkcjonalizowaną krzemionką.

Wszystkie powyższe wyniki wykazały, że oktafluoropentylotripropylotrioksylan może być bardzo dobrym czynnikiem hydrofobizującym. Jednym z przykładów jest zastosowanie go do hydrofobizacji napelnaczy krzemionkowych i krzemianowych (krzemian magnezu), co było przedmiotem wcześniejszych badań [38]. Badania wykazały, że silan (2) zapewnia powyższym napelnaczom optymalne parametry fizykochemiczne (wysoką homogeniczność i hydrofobowość), zabezpieczając przed ich aglomeracją.

Sprawdzono również możliwość zastosowania syntezowanego fluorofunkcyjnego silanu (2) do impregnacji powierzchni materiałów budowlanych. W tym celu przygotowany zgodnie z opisaną procedurą primer nanoszono na zawilgocony mur piwniczny budynku. Badania prowadzono przez 1 miesiąc, dokumentując (fotografie) efektywność stosowanej mieszanki w tygodniowych odstępach czasowych. Porównawczo zastosowano dostępny handlowo preparat hydrofobizujący do murów na bazie siloksanów. Na Rysunku 4 zilustrowano wygląd ściany nieimpregnowanej oraz jej wygląd po 1 miesiącu od zastosowania mieszanki modyfikującej zawierającej 3-(oktafluoropentylotripropylotrioksylan.



Rys. 4. Zdjęcia ilustrujące ścianę a) zawilgoconą, nieimpregnowaną oraz b) po 4 tygodniach od pokrycia fluorokarbofunkcyjnym silanem

Zastosowany silan, w przeciwieństwie do komercyjnego preparatu hydrofobizującego, nie tylko wstrzymał rozszerzenie się zawilgocenia, lecz spowodował całkowite jego usunięcie. Silne właściwości hydrofobowe nie pozwoliły przenikać wilgoci z zewnątrz do środka muru, a zarazem wbudowanie się silanu (poprzez grupy trialkoksylilowe) spowodowało konsolidację muru i możliwość jego tzw. oddychania.

Podsumowanie

Wykonano badania właściwości hydrofobowych powierzchni modyfikowanych trzema fluorofunkcyjnymi silanami, które potwierdziły, że na właściwości hydrofobowe duży wpływ ma rodzaj zastosowanego silanu. Uzyskane wyniki wskazują, że fluorokarbofunkcyjne silany, otrzymane w oparciu o etery fluoroalkilowe, mogą z powodzeniem konkurować z droższymi i trudniej dostępnymi silanami zawierającymi perfluorowane podstawniki. Ponadto poprzez dodatkową modyfikację powierzchni (za pomocą nanokrzemionek) i dalszą ich modyfikację za pomocą oktafluoropentylksoypyrotrietoksylanu, uzyskano powłoki o właściwościach silnie hydrofobowych, a nawet superhydrofobowych. Czyli związek ten może być prekursorem materiałów silnie hydrofobowych. Jednym z przykładów jego praktycznego wykorzystania jest preparat do hydrofobizacji i konsolidacji zawilgotniałych murów, a także czynnik hydrofobizujący do napelniaczy krzemionkowych stosowanych w kompozytach.

Badania realizowano w ramach Projektu N N209 765640, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

Literatura

- Jiang L., Feng L.: *Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials*. World Scientific Publishing, Singapore 2010
- Arkles B., Y. Pan, Y.M. Kim: *Silanes and Other Coupling Agents*. vol. 5, (K.L. Mittal, ed.) VSP Utrecht 2009
- Gao X., Jiang L.: Water-repellent legs of water striders. *Nature* 2004, 432, 36
- Ganesh V.A., Raut H.K., Nair A.S., Ramakrishna S.: A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 16304-16322
- Farzaneh M., Sarker D.K.: *Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion*. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2009, 23, 1215-1237
- Kulinich S.A., Farzaneh M.: *How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces*. *Langmuir* 2009, 25, 8854-8856
- Darmanin T., Guittet F.: *Super oil-repellent surfaces from conductive polymers*. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 7130-7136
- Taylor J.A., Krupenkin T.N., Schneider T.M., Yang S.: *From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces*. *Langmuir* 2004, 20, 3824-3827
- Zhu Y., Zhang J., Huang Z., Feng L., Jiang L.: *Advanced Functional Materials*. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 568-574
- Guo Z., Liu W., Su B.-L.: *Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional*. *J. Colloid. Interface Sci.* 2011, 353, 335-355
- Xu Q.F., Wang J.N., Smith, L.H., Sanderson K.D.: *Superhydrophobic and transparent coatings based on removable polymeric spheres*. *J. Mater. Chem.* 2009, 5, 655-660
- Valtola L., Koponen A., Karesoja M., Hietala S., Laukkanen A., Tenhu H., Denifl P.: *Tailored surface properties of semi-fluorinated block copolymers by electrospinning*. *Polymer* 2009, 50, 3103-3110
- Zhao N., Xie Q.D., Weng L.H., Wang S.Q., Zhang X.Y., Xu J.: *Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution Macromolecules*. 2005, 38, 8996-8999
- Zhang G., Wang D.Y., Gu Z.Z., Mohwald H.: *Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Binary Colloidal Assembly*. *Langmuir* 2005, 21, 9143-9148
- Mammen L., Deng X., Untech M., Vijayshanker D., Papadopoulos P., Berger R., Ricardi E., Leray F., Vollmer D.: *Effect of Nanoroughness on Highly Hydrophobic and Superhydrophobic Coatings*. *Langmuir* 2012, 28, 15005-15014
- Maxsons M.T., Norris A.W., Owen M.J.: *Modern Fluoropolymers* (J. Scheirs, ed) John Wiley and Sons, New York 1997
- Mark H.F., Kroschwitz J.I.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley, New York 2004
- Owen M.J.: *Advances in Silicone and Silicone-Modified Materials*. (S.J. Clarson, M.J. Owen, S.D. Smith, M.E. Van Dyke, eds.), ACS Publishing, New York 2010, rozdz. 9
- Hayashi Y., Yoneda T., Matsumoto K.: *Determination of surface silanol group on silicate glass using static SIMS*. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994, 102, 206-209
- Yoshino N.: *Atomic-force microscopy of glass-surface modified with silane coupling agent fluorocarbon chain*. *Chem. Lett.* 1994, 4, 735-736
- Pasquet C., Longuet C., Hamdani-Davarennes S., Ameduri B., Ganachaud F.: *Silicone Surface Science*. (M.J. Owen, P.R. Dvornic, eds.), Springer, Dordrecht 2012, rozdz. 5
- Guida-Pietrasanta F., Boutevin B.: *Polysilalkylene or silarylene siloxanes said hybrid silicones*. *Adv. Polym. Sci.* 2005, 179, 1-27
- Choi W., Tuteja A., Chhatre S., Mabry J.M., Cohen R.E., McKinley G.H.: *Fabrics with Tunable Oleophobicity*. *Adv. Mater.* 2009, 21, 2190-2195
- Tuteja A., Mabry J.M.: *Silicone Surface Science* (M.J. Owen, P.R. Dvornic, eds) Springer, Dordrecht 2012, rozdz. 6
- Hartmann-Thompson C., Ed.: *Application of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. Springer, Dordrecht 2011
- Maciejewski H., Marciniak B., Karasiewicz J., Dąbek I., Pat. EP 2 473 514 B1,
- Maciejewski H., Karasiewicz J., Marciniak B., Pat. EP 2 473 551 B1, Polska
- Maciejewski H., Dutkiewicz M., Marciniak B., Pat. EP 2 473 549 B1, Polska
- Maciejewski H., Karasiewicz J., Marciniak B.: *Efektywna synteza fluorofunkcyjnych (poli)siloksanów*. *Polimery* 2012, 57, 449-456
- Maciejewski H., Karasiewicz J.: *Technologie syntezy fluorofunkcyjnych związków krzemu*. *Chemik* 2012, 66, 735-741
- Xu Q.F., Wang J.N., Sanderson K.D.: *A general approach for superhydrophobic coating with strong adhesion strength*. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 5961-5966
- Sun Ch., Gu Z.Z., Xu H.: *Packing the Silica Colloidal Crystal Beads: A Facile Route to Superhydrophobic Surfaces*. *Langmuir* 2009, 25, 12439-12443
- Liu X., He J.: *One-Step Hydrothermal Creation of Hierarchical Microstructures toward Superhydrophilic and Superhydrophobic Surfaces*. *Langmuir* 2009, 25, 11822-11826
- Yang H., Deng Y.: *One-step aqueous synthesis of graphene-CdTe quantum dot-composed nanosheet and its enhanced photoresponses*. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 325, 588-592

35. Barankin M.D., Gonzalez E., Habib S.B., Gao L., Guschl P.C., Hicks R.F.: *Hydrophobic Films by Atmospheric Plasma Curing of Spun-On Liquid Precursors*. *Langmuir* 2009, 25, 2495-2500
36. Cerneaux S., Strużyńska I., Kujawski W.M., Persin M., Larbot A., J. *Membrane Science* 2009, 337, 55-60
37. Marciniak B., Krzyżanowski P., Walczuk-Guściora E., Duczmal W.: *Catalytic activity of silyloxy-rhodium(I) complexes in hydrosilylation of alkenes*. *J. Mol. Catal.* 1999, 144, 263-271
38. Ambrożewicz D., Ciesielczyk F., Nowacka M., Karasiewicz J., Piasecki A., Maciejewski H., Jesionowski T., J. *Nanomater.*, 2013, doi.org.10.1155/2013/631938

*Prof. dr hab. inż. Hieronim MACIEJEWSKI ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej (1986). Doktorat obronił w 1995 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, a tytuł doktora habilitowanego uzyskał w 2005 r. w tej samej uczelni. Tytuł profesora nauk chemicznych uzyskał w 2014 roku. Obecnie kieruje Pracownią Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych na Wydziale Chemii UAM. Jest także kierownikiem Inkubatora Technologii Chemicznych Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (od 1998 r.), a od 2011 roku – zastępca dyrektora Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji UAM ds. technologii oraz członkiem Zarządu Fundacji UAM. Jego zainteresowania naukowe obejmują syntezę, właściwości i zastosowania organofunkcyjnych związków krzemu i ich pochodnych, zarówno molekularnych (silany i silseskwioxany) a także polimerycznych (polisiloksany) oraz w katalizy procesów syntezy powyższych związków.
e-mail: maciejm@amu.edu.pl

Dr Joanna KARASIEWICZ jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2009). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskała na tymże Wydziale (2013). Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Pracowni Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych, Wydziału Chemii UAM. Zainteresowania naukowe: zagadnienia związane z chemią związków krzemooorganicznych zawierających podstawniki fluorowe oraz badania aplikacyjne tychże pochodnych na różnego rodzaju podłożach. Jest współautorką 2 technologii dotyczących syntezy fluorokarbofunkcyjnych związków krzemu, 8 publikacji, 4 patentów (w tym także międzynarodowych) oraz 10 zgłoszeń patentowych.
e-mail: joanka@amu.edu.pl

Mgr Agnieszka DUTKIEWICZ ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (2000 r.), od 2001 roku pracuje w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM na stanowisku technologa. Zajmuje się zagadnieniami, związanymi z chemią związków krzemooorganicznych, zawierające podstawniki fluorowe. Jest współautorką 3 artykułów w czasopismach naukowych oraz 11 wystąpień i posterów na konferencjach krajowych.

Aktualności z firm

News from the Companies

RYNEK

Dobre ratingi Fitcha dla TAURONA

Agencja ratingowa Fitch potwierdziła 24 października br. międzynarodowy długoterminowy rating TAURON Polska Energia w walucie krajowej i zagranicznej na poziomie „BBB” z perspektywą stabilną. Agencja Fitch nadała także spółce międzynarodowy krótkoterminowy rating spółki w walucie krajowej i zagranicznej na poziomie „F3”, rating krajowy długoterminowy spółki na poziomie „A (pol)” z perspektywą stabilną oraz nadała oczekiwany krajowy rating niezabezpieczonego zadłużenia dla planowanej emisji obligacji na poziomie „A (pol) (EXP)”. Według Fitch ratingi odzwierciedlają wiodącą pozycję Grupy TAURON w segmencie dystrybucji i silną pozycję w segmencie wytwarzania energii elektrycznej w Polsce. Pozytywny wpływ na ratingi ma znaczący udział stabilnego i przewidywalnego segmentu dystrybucji w wyniku EBITDA. (kk)

(<http://media.tauron-pe.pl/>, 24.10.2014)

Organika-Sarzyna zwiększa produkcję żywic

21 października br. należąca do Ciechu spółka Organika-Sarzyna uruchomiła rozbudowaną instalację do produkcji nasyconych żywic poliesterowych (Saturated Polyester Resin – SPR). Dzięki inwestycji o wartości 11,6 mln PLN firma zwiększy produkcję o 100% do poziomu 12 tys. t r. Produkowane w Nowej Sarzynie żywice SPR służą głównie do zaopatrzenia firm wytwarzających farby proszkowe, dla których są głównym surowcem. Podwojenie produkcji ma zaspokoić potrzeby dotychczasowych klientów, a w dalszej perspektywie ma także pomóc w znalezieniu nowych kontrahentów. Rozbudowana instalacja SPR ma pomóc spółce w znaczącym zwiększeniu dostaw do krajów UE, jak również do Turcji czy krajów Europy Wschodniej. (kk)

(<http://www.plastech.pl>, 22.10.2014)

Systemy BioPure dostępne na polskim rynku

Watson-Marlow poinformował o rozszerzeniu oferty na polskim rynku – Firma wprowadza do sprzedaży nowe elementy, skierowane dla branży biofarmaceutycznej. Produkty marki BioPure, między innymi jednorazowe systemy węży łączących, są już dostępne w sprzedaży.

Produkty marki BioPure stanowią uzupełnienie linii pomp perystaltycznych produkcji Watson-Marlow i kompletują ofertę spółki dla sektora biofarmaceutycznego. (em)

(Informacja prasowa Watson-Marlow, 30 października 2014 r.)

Wyniki finansowe Grupy Radpol

Grupa Radpol, wytwórca i dostawca zaawansowanych technologicznie produktów dla energetyki, instalacji do przesyłu ciepła, a także instalacji wodnych, kanalizacyjnych i gazowych, po 9 miesiącach br. wypracowała skonsolidowane przychody na poziomie 157,50 mln PLN, co oznacza wzrost o 27% w stosunku do analogicznego okresu roku ubiegłego. (em)

(Informacja prasowa Grupy Radpol, 28 października 2014 r.)

(więcej na www miesiecznikchemik.pl)

BADANIA I ROZWÓJ

Inauguracja Centrum POLINTEGRA

27 października br. w siedzibie firmy doradczej PwC Polska w Warszawie przedstawiciele 62 instytucji, w tym 33 jednostek naukowych i 29 firm przemysłowych podpisało umowę powołującą Ponadregionalne Centrum Naukowo-Przemysłowe (BIO)- Polimery – Materiały – Technologie dla Gospodarki POLINTEGRA – pierwszą w Polsce platformę współpracy nauki i biznesu na rzecz rozwoju i komercjalizacji nowoczesnych technologii polimerowych i biopolimerowych. (kk)

(<http://www.ichp.pl/>, 28.10.2014)

Dokończenie na stronie 956