

Krzysztof WIERZCHOLSKI*, Andrzej MISZCZAK**

SAMOOCZYSZCZAJĄCE SIĘ HYDROFOBOWE SYSTEMY TRIBOLOGICZNE

SELF-CLEANING HYDROPHOBIC FRICTION SYSTEMS

Słowa kluczowe:

powierzchnie hydrofobowe, adhezja, samooczyszczanie

Key words:

hydrophobic surface, anti-adhesion, self-cleaning

Streszczenie

Procesy adhezyjne lub mechanizmy tribologiczne są interesujące z wielu powodów. Biologiczne mechanizmy kontaktowe pomagają w zrozumieniu zasad funkcjonowania wielu technicznych adhezyjnych urządzeń. Zbadanie biologicznych stykowych powierzchni stało się źródłem rozwoju idei twórczych w zakresie przemysłowych zastosowań powierzchni samo-oczyszczających się. Na przykład powierzchnie samooczyszczające są bardzo pożądane w zbiornikach do magazynowania olejów, smarów,

* Politechnika Koszalińska, Instytut Mechatroniki, Nanotechnologii i Techniki Próżniowej, ul. Raclawicka 15/17, 75-620 Koszalin, e-mail: krzysztof.wierzcholski@wp.pl

** Akademia Morska w Gdyni, ul. Morska 81/87, 81-225 Gdynia, e-mail: miszczak@am.gdynia.pl

farb. Ponadto powierzchnie lemieszki pługa powinny też posiadać własność samooczyszczania się od pozostałości gleby po orce. Zdolność samooczyszczania powierzchni jest procesem tribologicznym. Powierzchnie hydrofobowe charakteryzują się specyficzną rzeźbą w postaci mikro- i nanorowków.

W pracy wyjaśniono mechanizm zanieczyszczenia powierzchni tworzony adhezyjnym wiązaniem nanoobjektów z rozpatrywanymi powierzchniami na skutek sił Van der Waalsa.

WSTĘP

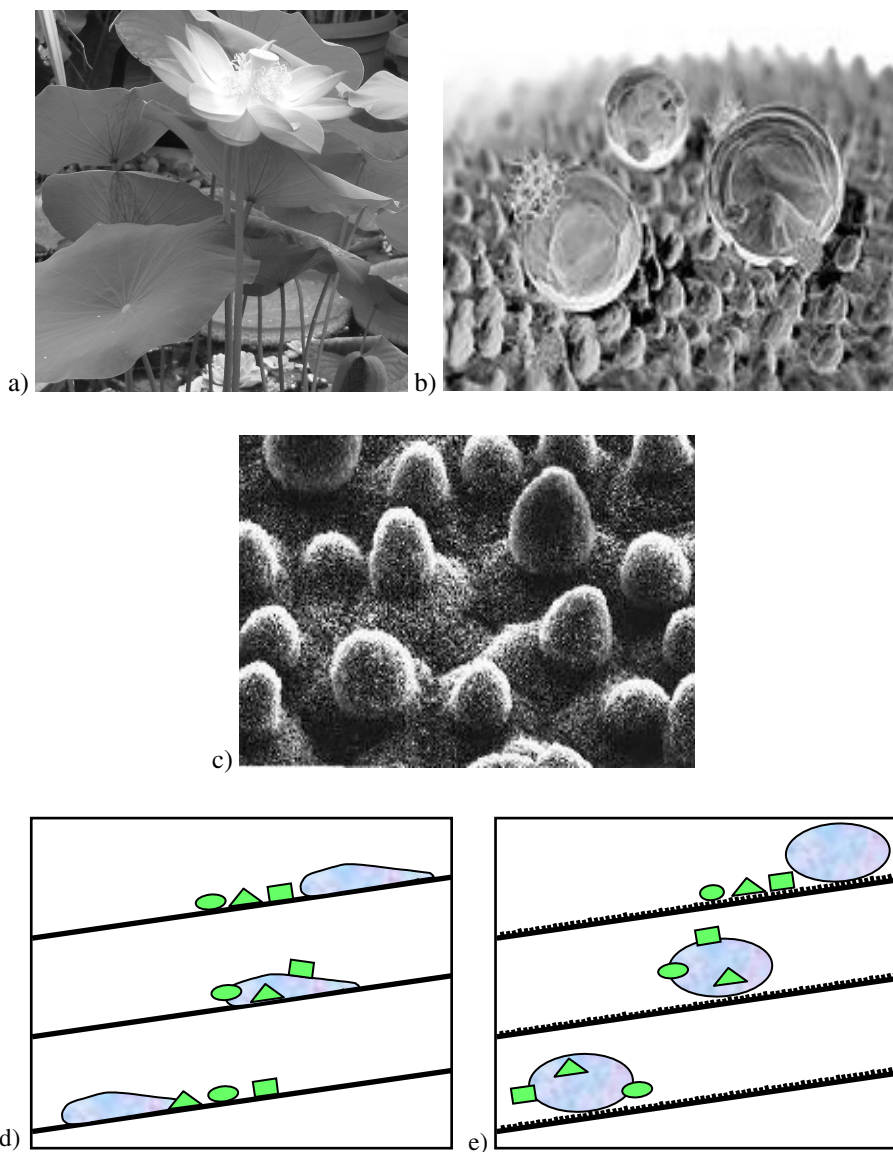
Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie mechanizmów tribologicznych powodujących samooczyszczanie się powierzchni. Adhezyjne procesy są podstawą wyjaśnienia zjawiska samooczyszczania się powierzchni. Takie procesy zostały ukształtowane w przyrodzie na drodze ewolucji, a następnie zauważone w technice. Praca podaje przykłady występowania omawianych zjawisk w naturze, a następnie ich zastosowania w tribologii [L. 7].

POWIERZCHNIE HYDROFOBOWE

Znaczna część systemów biologicznych wyposażona jest w mechanizmy samooczyszczające się i systemy nieprzemakalne. Wiele roślin pokrywają hydrofobowe guzy oraz nacięcia, składające się z komórek tkanki tłuszczowej osadzonych w macierzy poliestrowej. Powierzchnia hydrofobowa jest często rzeźbiona wypustkami komórkowymi, sfaldowaniami oraz pokryta jest woskiem krystalicznym.

Przykładem powierzchni hydrofobowej jest liść lotosu [L. 1, 2]. Lotos (*Lotus*, *Nelumbo*) jest rośliną wodną z rodziny grzybieniowatych. Rośnie na obszarach zwrotnikowych Azji i Australii. Liść lotosu ma duże tarczowate liście oraz duże wonne kwiaty o kolorze białym lub różowym.

Lotos zainspirował wynalezienie hydrofobowych powierzchni. Zaobserwowano, że z liści lotosu nawet duże krople wody spływają nie zostawiając śladu zwilżenia, zbierając przy okazji zanieczyszczenia z powierzchni liścia. Okazało się, że powierzchnia ta nie jest gładka (Rys. 1a, Rys. 1b). Hydrofobową powierzchnię lotosu z wyraźnie ukształtowanymi guzami o wysokości do 100 nm ilustruje Rys. 1c [L. 6]. Kropla wody przed oraz po usunięciu zanieczyszczenia przedstawiona została na Rys. 1d, Rys. 1e.



Rys. 1. Fenomen liścia lotosu: a) liść i kwiat lotosu, b) komputerowa grafika kropeł wody na powierzchni hydrofobowej liścia lotosu, c) powierzchnia hydrofobowa, d) na gładkiej powierzchni tocząca się kropla wody rozprasza cząsteczki zanieczyszczenia, e) na chropowatej powierzchni widoczny mechanizm usuwania zanieczyszczenia przez kroplę wody

Fig. 1. Phenomenon of the lotos leaf: a) leaf and lotos flower, b) computer graph of water drop on the hydrophobic lotos leaf, c) hydrophobic surface, d) water drop draws on the smooth surface and remove the contamination particles, e) on the rough surface is visible mechanism of contamination absorption into water drop

Widoczne na **Rys. 1b** kropelki wody utrzymują się na hydrofobowych wierzchołkach guzów tylko dzięki napięciu powierzchniowemu wody. Nie są związane z powierzchnią tych wierzchołków, lecz są dociskane do nich siłami grawitacji. Zalegają tylko na powierzchniach płaskich. Przy innym położeniu powierzchni staczają się z niej. Woda w postaci ciekłej nie zwilża dolnej powierzchni podstawy guza; mogą jednak na niej powstawać filmy o grubości do 25 warstw monomolekularnych (adsorpcja z wilgoci atmosferycznej) związane z nią siłami Van der Waalsa.

W pracy P.J. Holloway: *Plants Cuticles, Physicochemical Characteristics and Biosynthesis*, Springer Verlag, Berlin 1994 znajdujemy badania doświadczalne wykazujące, że hydrofobowa powierzchnia zmniejsza zwilżalność z powodu specyficznej chropowatości. Holloway wyjaśnia, że nanoobiekt zanieczyszczenia jest bardziej gotowy do wchłonięcia cieczy i innych mniejszych nanoobjektów w porównaniu z powierzchnią hydrofobową.

MECHANIZMY SAMOOCZYSZCZANIA

W niniejszym ustępie opisane będą przyczyny występowania zjawiska hydrofobowego oraz proces samooczyszczania powierzchni od nanoobjektów zanieczyszczeń.

- Kropla wody pochodząca z deszczu ma energię kinetyczną, a więc może wpływać na oczyszczanie. Rozmiary kropeł deszczu są rzędu kilku milimetrów (np. 2×10 do minus trzeciej metra).
- Nanoobjekty (pochodzenia organicznego lub nieorganicznego) mają rozmiary rzędu 100–200 nm. Wiążą się z powierzchnią ciała stałego relatywnie słabymi siłami adhezji.
- Kropla wody ma rozmiary, a także masę M ca 10000 razy większą od masy m nanoobjektów i działa na powierzchnię siłami grawitacyjnymi, znacznie większymi od sił adhezyjnych; staczając się z powierzchni z prędkością v_{60} lub v_{30} w zależności od kąta nachylenia stoku guza do poziomu. Ten ruch powoduje usuwanie nanoobjektów wraz z kroplą wody.

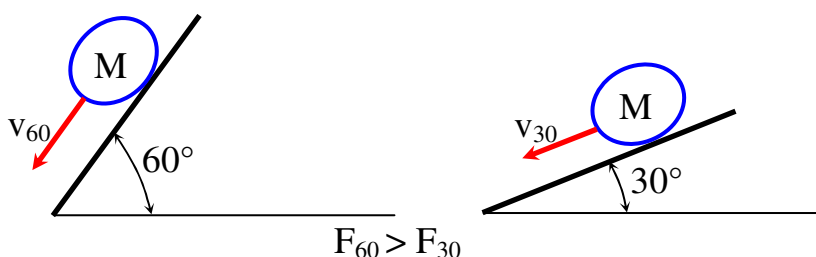
Omawianą nierówność zapisujemy wzorem:

$$\sum v_{60} > \sum v_{30}, \quad \sum a_{60} > \sum a_{30} \quad (1)$$

Warto zauważyć, że nawet przy identycznej masie M kropli wody na podstawie nierówności (1) wynika fakt, że suma sił spływu cieczy F_{60} przy wzniesieniu 60° będzie większa od sumy sił przy wzniesieniu 30° , a zatem:

$$\Sigma F_{60} \equiv \Sigma Ma_{60} > \Sigma Ma_{30} \equiv \Sigma F_{30} \quad (2)$$

Przedstawione zależności ilustruje **Rys. 2**.



Rys. 2. Prędkość spływu kropli wody z wzniesienia powierzchni hydrofobowego guza w zależności od kąta pochylenia

Fig. 2. Flow down of the liquid from the top of the hydrophobic surface depends on the inclination angle

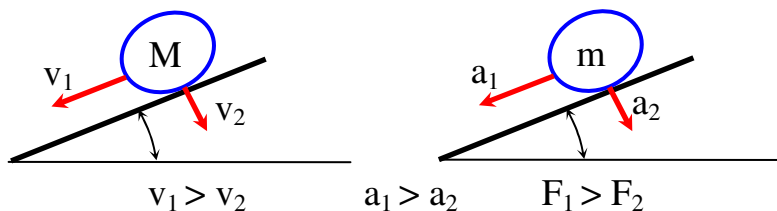
Na zboczu wzniesienia powierzchni hydrofobowej suma prędkości v_1 oraz suma przyspieszeń a_1 spływającej kropli wody jest większa od sum prędkości v_2 oraz sum przyspieszeń a_2 wnikania nanoobiekту w warstwę wierzchnią ciała opływanego spowodowana relatywnie słabymi siłami adhezji **L. 4–6**. Obowiązują zatem następujące nierówności:

$$\Sigma v_1 > \Sigma v_2, \quad \Sigma a_1 > \Sigma a_2 \quad (3)$$

Ponieważ dodatkowo masa kropli wody M jest około 10000 razy większa od masy m nanoobiekту, dlatego na podstawie nierówności (3) wynika fakt, że suma sił grawitacyjnych F_1 wywołujących spływ kropli wody jest większa od siły adhezji F_2 , powodującej wnikanie nanoobiekту do wnętrza warstwy wierzchniej. Mamy zatem:

$$\Sigma F_1 \equiv \Sigma Ma_1 > \Sigma ma_2 \equiv \Sigma F_2 \quad (4)$$

Tak więc kropla wody lub cieczy stacza się po zboczu guza i zabiera ze sobą nanoobiekt. Przedstawione zależności ilustruje **Rys. 3**.



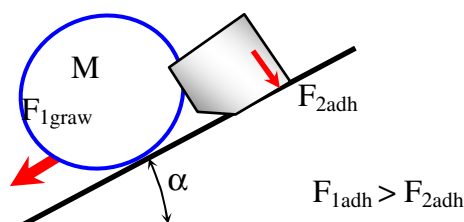
Rys. 3. Porównanie prędkości i przyspieszeń spływu kropli wody lub cieczy z prędkością i przyspieszeniem wnikania kropli wody lub cieczy do warstwy wierzchniej

Fig. 3. Comparison between flow down water or liquid drop velocity and acceleration with the water drop or liquid penetration velocity or acceleration penetration into superficial layer

Mechanizm usuwania zanieczyszczeń polega na tym, że sumy sił grawitacji $F_{1\text{grav}}$ kropli wody lub cieczy są znacznie większe od sum sił adhezji $F_{2\text{adh}}$ między nanoobiektem zanieczyszczenia a powierzchnią zewnętrzną warstwy wierzchniej guza **L. 4–6** zgodnie z następującym wzorem:

$$\Sigma F_{1\text{grav}} > \Sigma F_{2\text{adh}} \quad (5)$$

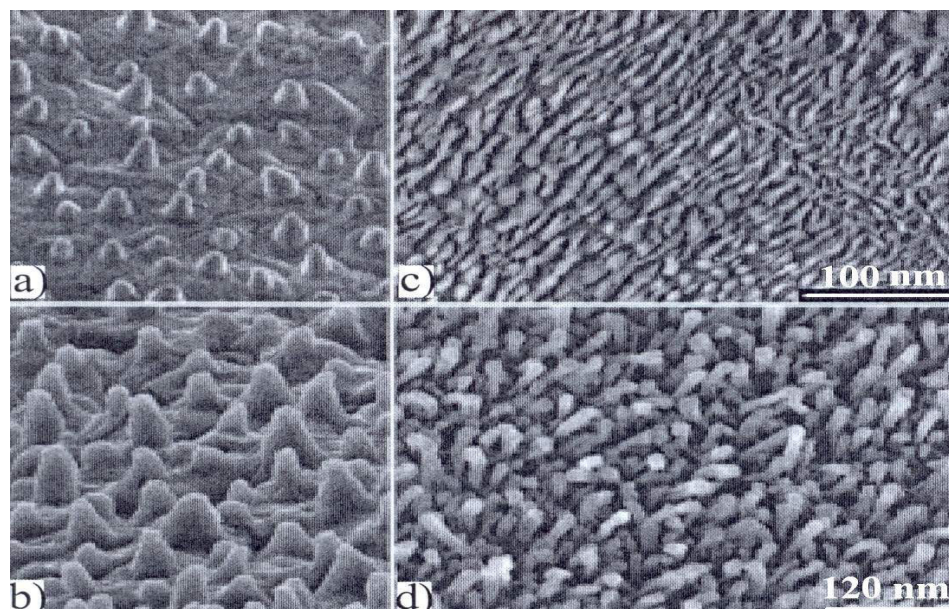
W ten sposób następuje proces samooczyszczenia powierzchni. Przedstawione zależności ilustruje **Rys. 4**.



Rys. 4. Porównanie sił grawitacyjnych kropli wody $F_{1\text{grav}}$ z siłą adhezji pomiędzy nanoobiektem zanieczyszczenia a warstwą wierzchnią hydrofobowego guza

Fig. 4. Comparison of the gravitational forces $F_{1\text{grav}}$ of water drop with the adhesion force between contamination and superficial layer of the hydrophobic top

Porównanie powierzchni hydrofobowej roślin i owadów według prac [**L. 3–5**] przedstawiają **Rys. 5a, b, c, d**.



Rys. 5. Nieprzemakalne powierzchnie [L. 3–5]: a) nietknięta powierzchnia rośliny *Nelumbo nucifera* pokryta woskiem krystalicznym, b) ta sama powierzchnia potraktowana rozpuszczalnikiem organicznym, c) wosk krystaliczny na powierzchni rośliny *Iris palustris* (tęcza bagienna), d) wosk pokrywający skrzydło muchy (*Pyrrhosoma nymphula*)

Fig. 5. Anti-wetting surfaces in plants and animals [L. 3–5]: a) Intact surface of the plant *Nelumbo nucifera* covered with the wax crystalloids. b) the same surface after treatment with organic solvents, c) wax crystalloids on the surface of the plant *Iris palustris*, d) wax covered on the wing of the damselfly (*Pyrrhosoma nymphula*)

Tribologiczny opis procesu samooczyszczania zawarty w niniejszej pracy jest nie tylko zgodny z mechanizmem zmian fizykochemicznych, ale również jest zgodny z interpretacją przedstawioną w literaturze **L. 1–3**. Według Autorów **L. 5–6** nanoobiekty zanieczyszczenia spoczywają na wierzchołkach specyficznie ukształtowanej rzeźby powierzchni hydrofobowej. Dlatego też minimalny jest kontakt tych zanieczyszczeń poprzez szczyty nanozęberek z powierzchnią hydrofobową. Stąd nanoobiekty zanieczyszczeń są łatwo usuwalne przez krople wody toczące się po powierzchni. Ponadto siły adhezji pomiędzy nanoobiektami zanieczyszczeń a kropelkami wody są większe niż siły adhezji pomiędzy nano-obiektami zanieczyszczeń a rzeźbioną powierzchnią hydrofobową z powodu

zmniejszonego kontaktu ograniczającego się do szczytów żeberek **L. 5–6**. Tak więc powstaje proces samooczyszczania.

Na wzór liścia Lotosu lub innych powierzchni hydrofobowych produkowane są pojemniki, które po opróżnieniu (np.: z farby) nie są brudne. Wynalezione zostały samooczyszczające się powierzchnie do magazynowania farb, a także nowoczesne dachówki. Powierzchnia takiej dachówki jest oczyszczana dokładnie w taki sam sposób, jak czyni to liść lotosu lub inna powierzchnia hydrofobowa.

Jak widać na podstawie **Rys. 5d** skrzydła owadów pokryte są woskiem krystalicznym o wymiarach wzniesień chropowatości i rowków porównywalnych do nierówności przedstawionych na powierzchniach hydrofobowych liścia lotosu. Badania eksperymentalne [**L. 5**] wykazały, że powierzchnia oka owada ma bruzdy i wzniesienia o wysokości od 100 do 200 nm podobnie jak powierzchnie hydrofobowe. Ten fakt sugeruje, że powierzchnia oka owada jest powierzchnią antyadhezyjna samooczyszczającą się.

Alternatywnym mechanizmem do samooczyszczających się powierzchni jest powierzchnia gładka w skali nano, lecz wydzielająca substancję podobną do oleju, która skutecznie zapobiega przywieraniu hydrofilowych zanieczyszczeń lub też je usuwa poprzez wypłukanie [**L. 6**].

WNIOSKI

Tribologiczny proces samooczyszczania zależy od:

1. Kąta nachylenia zbocza hydrofobowego guza do powierzchni poziomej.
2. Prędkości staczania się kropli wody z pochyłości nanoguza.
3. Przewagi sił grawitacyjnych kropli wody działających na powierzchnię w porównaniu z siłami adhezji nano-obiektu.

Autorzy uzasadniają na drodze analitycznych rozważań wnioski literaturowe **L. 5–6**, utrzymujące, że powodem samooczyszczania jest:

- a) różnica sił przylegania zanieczyszczenia do powierzchni guza i do powierzchni cieczy,
- b) prędkość wnikania zanieczyszczeń do warstwy wierzchniej guza.

Acknowledgement

Serdecznie dziękujemy recenzentowi – prof. R. Marczakowi za cenne uwagi, z których skorzystaliśmy.

This paper was supported by the Polish Ministerial Grant 3475/B/T02/2009/36 in years 2009–2012.

LITERATURA

1. Barthlott W., Neinhuis C., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202, 1, 1997, pp. 1–8.
2. Barthlott W., Neinhuis C., Lotusblumen und Autolacke Ultrastruktur pflanzlicher Grenzflächen und biomimetische unverschmutzbare Werkstoffe, *Bionik Kongress*, München, 1998 ed. by W. Nachtigall, A. Wisser (Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1998), pp. 281–293.
3. Eigenbrode S.D., Plant surface waxes and insect behaviour, in *Plant Cuticles-An Integral Functional Approach*, ed. By G. Kerstiens (BIOS, Oxford, 1996), pp. 201–222.
4. Nachtigall W., Reibungskraefte in belebten Welt. *Tribologie-Schmierungsstechnik*, 1, 1994, pp. 3–10.
5. Nachtigall W., *Bionik. Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Verlag, Berlin 1998.
6. Scherge M., Gorb S.N., *Biological Micro-and Nano-tribology*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London, 2000.
7. Wierzcholski K., Bio and slide bearings: their lubrication by non-Newtonian fluids and application in non conventional systems. Vol.III: Tribology process for chondrocytes, human joint and micro-bearing, *Monograph* (pp. 1–129), Published by Krzysztof Wierzcholski, Gdansk University of Technology, ISBN 83-923367-0-4, Gdańsk 2007.

Recenzent:

Ryszard MARCZAK

Summary

Adhesive or sticking tribological mechanisms are interesting in several respects. Biological sticking mechanisms may aid in understanding the principles of the functioning of other technical frictional and adhesive mechanisms. Biological sticking surfaces provide a rich source of ideas for the development of industrial applications, such as self cleaning surfaces. For example, the self-cleaning surfaces are very desirable for the internal surfaces of tanks for lubricants in contact with the oil. The shared surfaces of the plough ought to have

self-cleaning properties too. Self cleaning-abilities of the surface are known as the hydrophobic properties. Hydrophobic surfaces have specific sculptured shapes with the nano-ridges and nano-grooves.

Particle contaminating surface structures consists, in most cases, of material that is more readily wetted than hydrophobic wax components. Contaminants usually rest on the tips of the surface structures, so that the real contact area between the particles and sculptured surface is minimised. Thus, these particles can be easily removed by water droplets rolling over the surface. In this case, the adhesion between particles and water droplets is greater than between particles and the sculptured surface due to the reduced contact between the particles and surface. Therefore, we have the self-cleaning process of the surface.