

Gimnazija Jurija Vege
Študentovska ulica 16
5280 Idrija



1901
GIMNAZIJA JURIIJA VEGE IDRIJA

Institut "Jožef Stefan"
Jamova cesta 39
1000 Ljubljana



Superhidrofobne sol-gel prevleke za tkanino, steklo, papir in aluminij

Raziskovalna naloga s področja kemije

Katarina KOKALJ

Mentor:

mag. Valerija Šemrl Kosmač

So-mentorja:

dr. Peter Rodič, prof. kem.
prof. dr. Ingrid Milošev

Idrija, marec 2018

Izjava o avtorstvu

Podpisana Katarina Kokalj, dijakinja 3. letnika Gimnazije Jurija Vege izjavljam, da je raziskovalna naloga z naslovom:

Superhidrofobne sol-gel prevleke za tkanino, steklo, papir in aluminij

rezultat lastnega raziskovalnega dela, da so rezultati korektno navedeni in pri pisanju niso bile kršene avtorske pravice in intelektualna lastnina drugih. Vse slike v nalogi sem izdelala sama.

Katarina Kokalj

Mentor:

- mag. Valerija Šemrl Kosmač, profesorica kemije na Gimnaziji Jurija Vege, Idrija, Slovenija

So-mentorja:

- dr. Peter Rodič, prof. kem., Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu “Jožef Stefan”, Ljubljana, Slovenija
- prof. dr. Ingrid Milošev, Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu “Jožef Stefan”, Ljubljana, Slovenija

Lektoriral:

Nataša Bogataj, prof. slovenščine

Zahvala

Raziskovalna naloga je bila izdelana v okviru predmeta "Projektno delo z osnovami raziskovalnega dela" za Srečanje mladih raziskovalcev Severnoprimske regije. Teoretični in eksperimentalni del naloge sem opravila samostojno, a bi bilo delo brez pomoči, napotkov in izkušenj mentorjev bistveno zahtevnejše.

Posebna zahvala gre mentorici mag. Valeriji Šemrl in so-mentorjema dr. Petru Rodiču in prof. dr. Ingrid Milošev, ki so mi razložili potrebno znanje in mi nudili strokovno pomoč pri izvedbi eksperimentov.

Zahvaljujem se Odseku za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu "Jožef Stefan", kjer sem od septembra 2017 do marca 2018 izvedla eksperimentalno delo. Zato gre zahvala tudi vsem strokovnim sodelavcem na tem oddelku, ki so mi nudili strokovno pomoč in mi pomagali pri izvedbi eksperimentov, zlasti Dolores Zimerl (spektroskopske meritve) ter Barbari Kapun (posnetki površin z vrstičnim elektronskim mikroskopom).

Zahvaljujem se tudi Gimnaziji Jurija Vege, ravnateljici ter profesorici kemijskega aktiva za podporo pri raziskovalnem delu. Zahvaljujem se tudi profesorici Nataši Bogataj za lektoriranje raziskovalne naloge in Manici Seljak za pregled povzetka v angleškem jeziku.

Zahvala gre tudi mojemu razredu 3. B ter razredničarki Manici Seljak za spodbudo in moralno pomoč.

Povzetek

Superhidrofobnost je pojav, pri katerem kapljica vode na površini zavzame obliko sfere, pri čemer je kontaktni kot večji od 150° . Pri tem se kapljica površine ne oprime, zato se pri nagibu odkotali s površine. Takšen pojav v naravi najpogosteje srečamo na listih rastlin, saj njihovo površino prekrivajo organske molekule, ki v kombinaciji z nano-hrapavostjo ustvarijo superhidrofobno površino.

Namen raziskovalne naloge je bil sintetizirati superhidrofobno prevleko, ki po nanosu poveča hidrofobnost površine. Prevleke smo sintetizirali po sol-gel postopku iz alkil, perfluoroalkil silanskih in cirkonijevih alkosidov. Sinteze smo ovrednotili z *in-situ* infrardečo spektroskopijo FTIR. Prevleko smo nanесли in testirali na različnih materialih: tkanini, steklu, papirju in aluminiju.

Vrednotenje hidrofobnosti smo izvedli z merjenjem kontaktnih kotov in kotov zdrsa. Prevleke smo ovrednotili z različnimi tehnikami (FTIR, kontaktni profilometer, vrstični elektronski mikroskop – SEM).

Pred nanosom so površine hidrofilne (kontaktni koti so manjši od 20°), po nanosu prevleke pa se hidrofobnost znatno poveča, saj izmerimo kontaktne kote preko 140° na vseh preučevanih površinah. Sintetizirane prevleke torej učinkovito povečajo hidrofobnost različnih površin.

Takšne prevleke imajo praktično uporabo za številne aplikacije, saj ima površina s takšnimi lastnostnimi sposobnost samočiščenja.

Abstract

Superhydrophobicity is a phenomenon in which a drop of water on the surface takes the shape of the sphere with a contact angle exceeding 150° . In this case, the water-drop does not adhere to the surface but slides from the inclined surface. Superhydrophobicity is also found in nature, most commonly in plant leaves. Such leaves are covered by hydrophobic organic molecules, which create a superhydrophobic surface in combination with nano-roughness.

The purpose of this research work was to synthesize coatings that increase the hydrophobicity of specific materials and possibly make them superhydrophobic. The coatings were synthesized by the sol-gel process from alkyl, perfluoroalkyl silane and zirconium alkoxides. The synthesis was evaluated by *in-situ* infrared spectroscopy. The coating was applied and tested on various materials: fabrics, glass, paper and aluminium.

The evaluation of hydrophobicity was performed by measuring contact and sliding angles. The coatings were further characterized by various techniques, such as Fourier-Transform-Infrared (FTIR) spectroscopy, contact profilometry and scanning electron microscopy (SEM).

Pristine surfaces of tested materials are all hydrophilic and their contact angles are below 20° , but after the deposition of the coating, the surfaces become either hydrophobic or even superhydrophobic. Some among the synthesized coatings perform quite well and display contact angles exceeding 140° on all studied materials. These coatings have a realistic potential for practical applications, especially due to the self-cleaning properties of (super)hydrophobic surfaces.

Kazalo vsebine

1 UVOD	12
2 NAMEN DELA	13
3 CILJI IN HIPOTEZE	14
4 PREGLED LITERATURE	14
5 TEORETIČNI DEL	16
5.1 Superhidrofobnost.....	16
5.2 Teoretičen opis superhidrofobnosti.....	16
5.2.1 Youngova enačba.....	18
5.2.2 Neravne površine.....	19
5.2.2.1 Wenzel.....	19
5.2.2.2 Cassie-Baxter.....	20
5.3 Hibridne sol-gel prevleke.....	22
5.4 Spektrofotometrične metode (FTIR).....	23
6 EKSPERIMENTALNI DEL	24
6.1 Kemikalije in material.....	24
6.2 Priprava vzorcev.....	25
6.3 Priprava in nanos solov.....	25
6.3.1 Sol-gel FsZr (Fluorinated silyl functionalized Zirconia solution).....	25
6.3.2 Sinteza nanodelcev SiO ₂	26
6.3.3 Združitev sola FsZr in nanodelcev SiO ₂	27
6.4 Metode za optimizacijo sinteze in karakterizacijo prevleke.....	27
6.4.1 In-situ FTIR spektroskopija.....	27
6.4.2 Vrščni elektronski mikroskop (SEM).....	28
6.4.3 Merjenje kontaktnih kotov.....	28
6.4.4 Merjenje drsnih kotov.....	29
7 REZULTATI IN DISKUSIJA	30
7.1 Kemija sinteze sol-gel prevlek in njihove adhezije na površino.....	30
7.1.1 Sol-gel FsZr.....	30
7.1.2 Sol-gel SiO ₂	31
7.1.3 Adhezija sol-gela na površino.....	33
7.2 Optimizacija sinteze z in-situ FTIR spektroskopijo.....	35
7.2.1 Vpliv mešanja 1-butanola s cirkonijevim tetrapropoksidom (CTP).....	35
7.2.2 Vpliv dodatka acetilacetona (AcAc) na maskiranje CTP.....	36
7.2.3 Dodatek H ₂ O/H ⁺ in potek hidrolize/kondenzacije.....	37
7.2.4 In-situ spremljanje temperature reakcijske mešanice.....	38
7.3 Posnetki površine z vrščnim elektronskim mikroskopom.....	40
7.4 Karakterizacija hidrofobnih lastnosti površin.....	41
7.4.1 Tkanina.....	46
7.4.2 Papir.....	46
7.4.3 Aluminij.....	47
7.4.4 Steklo.....	48
7.4.5 Beli trak.....	48

7.4.6 Modri trak.....	49
7.5 Vpliv ponovnega nanosa.....	50
7.6 Drsni koti.....	50
8 ZAKLJUČEK.....	52
9 LITERATURA.....	53
Priloga.....	55

Kazalo slik

Slika 1: Predviden potek dela, osenčen del predstavlja vrednotenje sinteze z <i>in-situ</i> FTIR spektroskopijo.....	13
Slika 2: Graf primerjave sile površinske napetosti in gravitacijske sile v odvisnosti od velikosti vodne kapljice.....	17
Slika 3: Možna stanja omočitve površine v skladu z Youngovo enačbo.....	17
Slika 4: a) Youngov, b) Wenzlov in c) Cassie–Baxterjev model opisa kontaktnega kota med tekočino in površino.....	18
Slika 5: Graf spreminjanja velikosti kontaktnih kotov v odvisnosti od faktorja hrapavosti r kot ga napove Wenzlova enačba, tj. $\theta_w = \arccos(r \cos\theta_Y)$	20
Slika 6: Graf spreminjanja velikosti kontaktnega kota v odvisnosti od deleža trdne površine f_s kot ga napove CB enačba, tj. $\theta_{CB} = \arccos(f_s \cos\theta_Y - (1 - f_s))$	21
Slika 7: Možna nihanja v molekuli.....	23
Slika 8: Formule spojin, uporabljenih pri sintezi sol-gela. TEOS \equiv tetraetil ortosilikat, CTP \equiv cirkonijev tetrapropoksid, FDTES \equiv 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetraetoksisilan (C–F veriga), in -oktilmetoksisilan (C–H veriga).....	25
Slika 9: Shema priprave prevleke FsZr iz sola 1 (cirkonijev sol) in sola 2 (organosilanski sol).....	26
Slika 10: A) Instrument EasyMax 102 s pripadajočim reaktorjem B) ATR FTIR merilna sonda.....	28
Slika 11: Shema sinteze sol-gela FsZr z vsebnostjo FTDES (C–F verige).....	30
Slika 12: Shema sinteze SiO ₂ nanodelcev.....	32
Slika 13: Shema oplaščitve nanodelca SiO ₂ s FDTES.....	33
Slika 14: Značilnost proučevanih materialov je, da so na njihovih površinah prisotne hidroksilne OH skupine.....	33
Slika 15: Shema vezave FsZr in SiO ₂ sol-gelov na površino.....	34
Slika 16: <i>In-situ</i> FTIR spekter med prvo stopnjo sinteze FsZr-ja.....	36
Slika 17: <i>In-situ</i> FTIR spekter med sintezo FsZr-ja pri dodatku mešanice acetilacetona in 1–BuOH. 37	37
Slika 18: <i>In-situ</i> FTIR spekter med sintezo FsZr pri reakciji hidrolize.....	38
Slika 19: Spremljanje temperature mešanice med maskiranjem CTP z AcAc in hidrolize CTP. Zvišanje temperature od nastavljene prestavlja eksotermen proces.....	39

Slika 20: A) Aluminij po brušenju, B) aluminij s ZrO_2 prevleko, C) nitke blaga pred nanosom in Č) nitke blaga po nanosu prevleke.....	40
Slika 21: Primer kako kapljica moči površino materiala brez sol-gel prevleke in po nanosu le-te....	41
Slika 22: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih FsZr sol-gel prevlekah, katerim so dodane 0,025 g ali 0,1 g C-F verige, nanešenih na tkanino, papir, aluminij, steklo, beli in modri trak bodisi z namakanjem (N) bodisi s špricanjem (Š). Izmerjeni kontaktni kot je naveden za vsako kapljico posebej (gre za kot, ki ga izkazuje prikazana kapljica in ne povprečen kot – ta je naveden v Tabeli 2).	43
Slika 23: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih FsZr sol-gel prevlekah, ki so jim dodane C-F ali C-H verige v različnih količinah.....	44
Slika 24: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih SiO_2 in $FsZr+SiO_2$ sol-gel prevlekah, ki so jim dodane C-F ali C-H verige v različnih količinah.....	45
Slika 25: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na tkanini. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2. Rdeča črta pri 150° prikazuje kontaktni kot, ki se običajno smatra za mejo superhidrofobnosti.....	46
Slika 26: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na papirju. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.....	47
Slika 27: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na aluminiju. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.....	47
Slika 28: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na steklu. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.....	48
Slika 29: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na belem traku. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.....	49
Slika 30: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na modrem traku. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.....	49
Slika 31: Kapljice vode ostanejo na površini tkanine s prevleko FsZr.....	50
Slika 32: Shematična ponazoritev hidrofilnih, hidrofobnih in superhidrofobnih površin.....	55
Slika 33: Sile, ki delujejo na kapljico pri naklonu α . Z večanjem naklona α se večja tudi dinamična komponenta.....	56
Slika 34: Molekulski formuli FDTES-ja in n-metiltrimetoksisilana.....	57

Kazalo tabel

Tabela 1: Izbor karakterističnih FTIR trakov spojin in določenih vezi [21,22].....	35
Tabela 2: Povprečne vrednosti kontaktnih kotov s standardno deviacijo, ki ga izkazujejo sintetizirane sol-gel prevleke, nanešene na različne materiale, tj. tkanino, papir, aluminij, steklo, bel in moder trak. Gre za tri različne sol-gel prevleke (FsZr, SiO ₂ , in FsZr+SiO ₂), katerim smo spreminjali tip in količino dodane funkcionalne skupine (perfluoro – C–F ali alkilne – C–H). Način nanosa sol-gela je označen za vsako prevleko posebej. Najvišji povprečni kontaktni koti za določen material so barvno poudarjeni.....	42
Tabela 3: Vpliv ponovnega nanosa sol-gel prevleke FsZr z 0,1 g C–F verige na velikost povprečnih kontaktnih kotov, tj. primerjava med enojnim in dvojn timeranosom.....	50
Tabela 4: Povprečni drsni koti s standardno deviacijo, ki ga izkazujejo sintetizirane sol-gel prevleke na različnih materialih, tj. tkanine, papirja, aluminiija, stekla, belega in modrega traka. Najmanjši povprečni drsni koti za določen material so barvno poudarjeni. Na večini prevlek kapljice ne zdrsijo s površine.....	51

Uporabljene kratice in fizikalne količine

- C-F perfluoroalkil veriga
- C-H alkilna veriga
- γ površinska napetost
- W delo
- A površina
- SL fazna meja med površinama trdnine in tekočine
- LG fazna meja med površino tekočine in zraka
- SG fazna meja med površino trdnine in zraka
- FsZr *Fluorinated silyl functionalized Zirconia solution*
- AcZr cirkonij maskiran z acetilacetonom
- AcAc acetilaceton
- SiO₂ nanodelci silicijevega dioksida
- TEOS tetraetil ortosilikat
- CTP cirkonijev tetrapropoksid
- FDTES 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetraetoksisilan
- N nanos s potopitvijo oz. »Namakanje«
- Š nanos z brizganjem oz. »Špricanje«
- FTIR Fourierjeva transformacijska infrardeče spektroskopije
- SEM Vrstični elektronski mikroskop (angl. Scanning Electron Microscope)

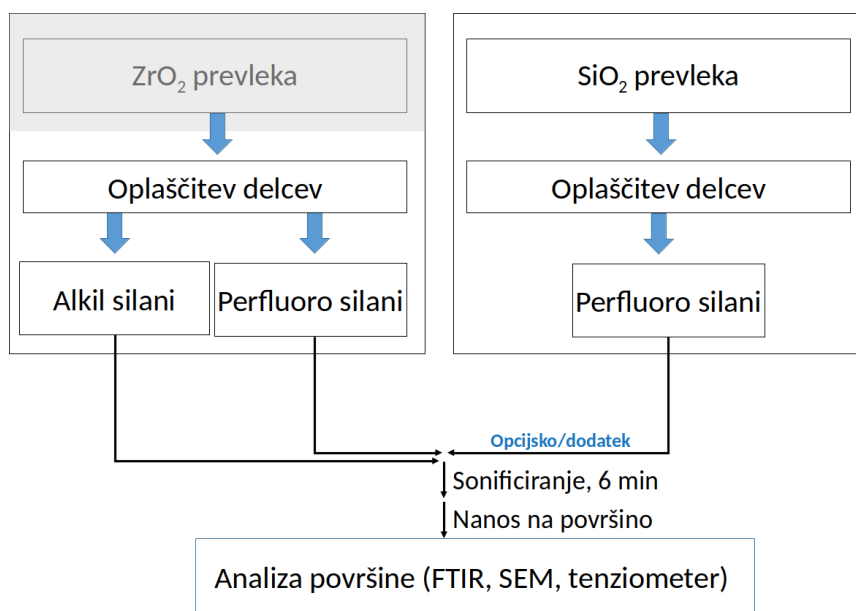
1 UVOD

Superhidrofobne prevleke imajo veliko vodoodbojnost, pri čemer imajo vodne kapljice velike kontaktne kote. V zadnjem desetletju se je zanimanje za razvoj superhidrofobnih površin iz akademskih raziskovanj preneslo v industrijo, saj imajo takšne površine številne zanimive in nenavadne lastnosti, vključno z izredno visokimi kontaktnimi koti in zelo majhnimi koti zdrsa, kar pripomore tudi k samočistilnosti površine [1]. Zmanjšanje omočljivosti površine je zahteven postopek, ki zahteva celovito znanje o kemijskih in fizikalnih lastnostih površine materiala, pri čemer moramo poznati tako sestavo materiala, kot tudi fizikalne zakone o ravnovesju sil. Dandanes so raziskave usmerjene v sintezo okoljsko sprejemljivih materialov. Potreba po obnovljivih materialih z izboljšanimi lastnostmi se stalno povečuje. Značilna pomanjkljivost uporabe materialov je površinska zaščita, ki bi jih ščitila pred zunanjimi vplivi, saj je to bistvenega pomena za njihovo učinkovito uporabo v različnih aplikacijah. Zato je pomemben del raziskovalnega dela na tem področju namenjen povečanju življenjske dobe različnih materialov (steklo, kovina, zlitina, keramika in les).

Dandanes so raziskave zaradi številnih prednosti usmerjene v razvoj anorganskih in organsko-anorganskih hibridnih sol-gel sistemov. Do sedaj so v literaturi opisani različni pristopi izdelave superhidrofobnih prevlek. Hibridna sol-gel sinteza omogoča sintezo prevlek na površini, ki so nanjo učinkovito vezane. Zaradi prisotnosti organskih funkcionalnih skupin v materialu pa tvorijo tudi površino s hidrofobnimi lastnostmi. Takšne prevleke se uporabljajo za izboljšanje zaščite površine, saj poleg čiščenja omogočajo tudi nekatere druge lastnosti, kot je izboljšanje korozijske zaščite. Zaradi spremenjenih lastnosti pa lahko material uporabimo tudi za druge aplikacije. Zlasti pomembna je uporaba v kemični in farmacevtski industriji, saj celuloza, filtrirni papir s superhidrofobnimi lastnostmi, omogoča preprosto ločevanje topil glede na polarnost [2]. Zato so takšni filtri primerni za ločevanje različnih mešanic olja (oziroma drugih organskih topil) in vode, kar predstavlja pomemben napredek pri ločevanju dveh raztopin. Prevleke s perfluoro skupinami pa so tudi oleofobne, kar pomeni, da je tako zaščiteno oblačilo odporno na prepuščanje organskih topil. Hidrofobnost pa je tudi pomemben parameter pri zdravilih, saj prirejeno sproščanje ogrodja tablete omogoča kontrolirano sproščanje zdravilne učinkovine [3].

2 NAMEN DELA

Namen raziskovalne naloge je ovrednotiti potek sinteze hibridne sol-gel prevleke z *in-situ* FTIR spektroskopijo (sinteza ZrO_2). Sinteza prevleke je temeljila na reakciji cirkonijevega in organosilanskega alkoksidnega prekursorja, Slika 1.



Slika 1: Predviden potek dela, osenčen del predstavlja vrednotenje sinteze z *in-situ* FTIR spektroskopijo.

Predvsem smo se osredotočili na vpliv:

- alkil (C-H) in perfluoroalkil (C-F) verige enake dolžine,
- koncentracije dodanega organosilana

S spreminjanjem sestave prevleke želimo dobiti optimalne pogoje pri sintezi prevleke, ki bo izkazala najboljše superhidrofobne lastnosti na danem materialu.

Sledi vrednotenje prevleke in njenih lastnosti s FTIR spektroskopijo in vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Vrednotenje superhidrofobnosti temelji na merjenju kontaktnih in drsnih kotov na nanosenih površinah.

S tem sem želela razširiti znanje kemije, matematike in fizike v eni raziskovalni nalogi, saj je pri vrednotenju superhidrofobnosti potrebna interdisciplinarnost vseh treh predmetov. S tem sem razširila tudi znanje o sodobnih materialih, ki jih šolski sistem ne obravnava. Želela sem se seznaniti s sodobnimi analitskimi metodami in tehnikami vrednotenja materialov. Pri tem pa bom poglobila tudi znanje pisanja strokovnega raziskovalnega gradiva.

Zaradi zanimivosti tematike je eden od namenov tudi pripraviti laboratorijsko vajo, s katero bi sošolce seznanila s preučevanim področjem in tako prenesla pridobljeno znanje na svoje sovrstnike.

3 CILJI IN HIPOTEZE

Zastavljeni so bili naslednji cilji:

- sintetizirati sol, ki bo po nanosu na površino izkazoval superhidrofobne lastnosti in s tem izboljšal izhodne lastnosti površine različnih materialov (tkanine, papirja, aluminija, stekla, pisarniškega papirja in dveh vrst filter papirja),
- raziskati vpliv C-F verige na hidrofobne lastnosti površine,
- preučiti, kako količina dodane C-F verige v prevleki vpliva na hidrofobne lastnosti različnih površin,
- ugotoviti optimalen način nanosa sol-gela na površino,
- ugotoviti vpliv ponovnega nanosa prevleke na površino materiala in
- sintetizirati sol-gel, ki bo izkazoval hidrofobne lastnosti na več različnih materialih hkrati.

Na podlagi zastavljenih ciljev smo predpostavili naslednje hipoteze:

- z nanosom različnih sol-gel prevlek bomo izboljšali hidrofobne lastnosti materiala,
- prevleka z večjim deležem C-F verige bo izkazovala boljše hidrofobne lastnosti in
- prevleke s C-F verigami bodo izkazovale boljše hidrofobne lastnosti v primerjavi s C-H verigami.

4 PREGLED LITERATURE

Najpomembnejša pogoja za pripravo superhidrofobne površine sta kombinacija površinske morfologije (mikro- in nano-hrapavosti površine) in lastnosti materiala [1]. Priprava površine najpogosteje poteka v več korakih [5]. Površino je potrebno predhodno jedkati (npr. s plazemskim jedkanjem, angl. plasma etching) [4]. Nanos superhidrofobnih plasti pogosto poteka pri nizkem tlaku (angl. chemical vapor deposition), s čimer na površino nanašamo funkcionalizirane molekule, kar omogoča želene lastnosti [6]. Zato je takšen postopek priprave pogosto zapleten in zato neprimeren za aplikacije v industriji.

Drugi, manj zahteven pristop je priprava površine s potopitvijo v raztopine molekul s funkcionalnimi skupinami. Za modifikacijo površine se pogosto uporabljajo verige karboksilnih kislin ali organsko modificiranih silanskih alkoksidov, $R^*-\text{Si}-(\text{OR})_3$, pri čemer je R^* alkil ali perfluoro funkcionalna skupina [5]. V zadnjem času se je število raziskav povečalo predvsem na področju modifikacije površine s silani, saj se pri tem tvori močna kovalentna vez med podlago in kisikom na Si vezi ($\text{Si}-\text{O}-\text{X}$). Nastale vezi so močne, zato so molekule močno vezane na podlago, kar omogoča dolgotrajno obstojnost modificirane površine. Takšna vrsta modifikacije je še posebej primerna za obdelavo kovin, kot so aluminij in njegove zlitine, ki se uporabljajo v transportni industriji. Slabost takšnih prevlek pa je čas priprave, ki najpogosteje traja nekaj ur.

Raziskave so zato usmerjene v sintezo prevlek, ki jih naneseemo na podlage. Najboljši učinek superhidrofobnosti dosežemo z nanosom funkcionalno oplaščenih nanodelcev ali s sintezo prevlek, ki vsebujejo velik delež napolarnih vezi. Nanodelce se najpogosteje pripravlja iz tetraetil orthosilikata (TEOS), pri čemer v bazičnem okolju nastanejo SiO_2 delci [5,7,8]. Oplaščitev delcev poteka z organo silanskimi alkoksidi, ki se vežejo na površino delca [8,9]. Takšni nanešeni delci izkazujejo superhidrofobnost na različnih podlagah. Vendar pa imajo takšni delci pogosto pomanjkljivost, saj zaradi majhne odpornosti na kemikalije in različne pH vrednosti, katerim so izpostavljeni med cikli čiščenja in pranja površine, prevleka ni obstojna. Zato se vedno bolj raziskuje oplaščitev cirkonijev nanodelcev (ZrO_2) oziroma prevleke na osnovi cirkonijevega alkoksida [10]. Močna kovalentna vez med cirkonijevimi enotami je bistveno bolj termično odporna, v primerjavi z drugimi keramičnimi materiali pa je večja tudi njena odpornost v alkalnem in kislem mediju. Hkrati imajo cirkonijevi nanodelci tudi boljše optične lastnosti, zato so prevleke prozorne. ZrO_2 oplaščimo z organofunkcionalnimi silanskimi alkoksidi, pri čemer se tvori močna $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ vez [11]. Takšna prevleka se pri nanosu močno veže na proste hidroksilne skupine ($\text{X}-\text{OH}$), prisotne na površini materiala, zato je takšen material vzdržljiv in odporen na zunanje vplive, kar pomeni, da je takšna prevleka primernejša za vsakodnevne aplikacije [4].

Vendar v literaturi ni možno zaslediti *in-situ* vrednotenja poteka reakcije in vpliva dolžine verige C-H in C-F na hidrofobnost takšnih prevlek. Prav tako v literaturi ne zasledimo vpliva združitve funkcionaliziranih nanodelcev SiO_2 in funkcionaliziranih ZrO_2 prevlek. Pomembna pa je tudi ugotovitev, da takšne prevleke pogosto delujejo le na posameznem materialu, saj se njihova učinkovitost na različnih materialih razlikuje. Zato je pomembno njihovo testiranje na različnih podlagah, saj le tako lahko govorim o učinkovitih prevlekah.

5 TEORETIČNI DEL

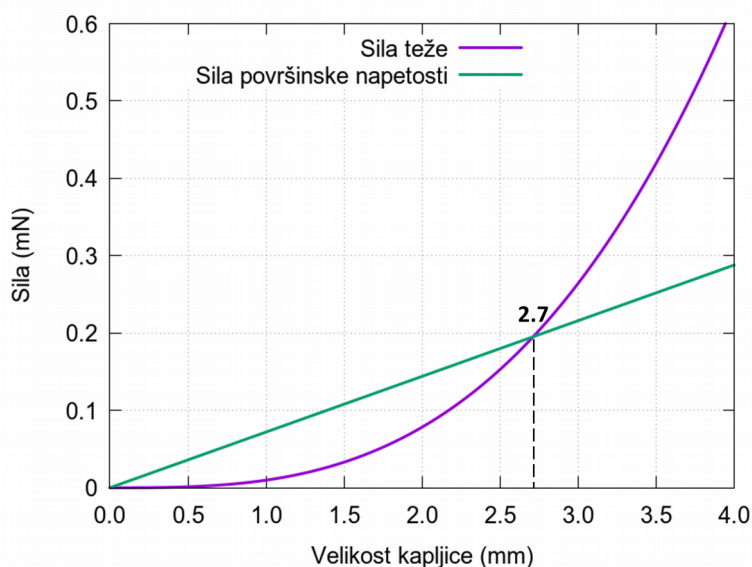
5.1 Superhidrofobnost

Superhidrofobnost je pojav, pri katerem kapljice vode, ki padejo na površino, zavzamejo obliko krogle s kontaktnim kotom, večjim od 150° . Kapljice se površine pri tem ne oprimejo, ampak se s podlage odbijejo oziroma odkotalijo, če je kot nagiba površine večji od 10° [1,12].

Površine s superhidrofobnimi lastnostmi najdemo tudi v naravi, vendar v večini primerov voda na površini zavzame obliko »polovične sfere« (površina je hidrofobna) ali tvori film (površina je hidrofilna). Rastline, pri katerih zasledimo superhidrofobnost, so listi rastline svetega lotusa, zato je hidrofobnost poznana tudi pod imenom lotusov efekt [1]. Na listih te rastline se kapljice vode ne razlijejo, temveč se z listov odkotalijo. Pri tem pa se kapljice navzamejo prahu in drugih delcev, jih odnesejo s seboj in s tem očistijo površino lotusovega lista. Podoben pojav lahko opazimo tudi na listih zelja, graha in navadne plahtice. Listi rastlin dosežejo superhidrofobne lastnosti s hrapavo in voskasto površino. Voski (ogljikovodiki z dolgo C–C verigo) tvorijo hidrofobno površino, v kombinaciji s nano-hrapavostjo pa površina postane superhidrofobna.

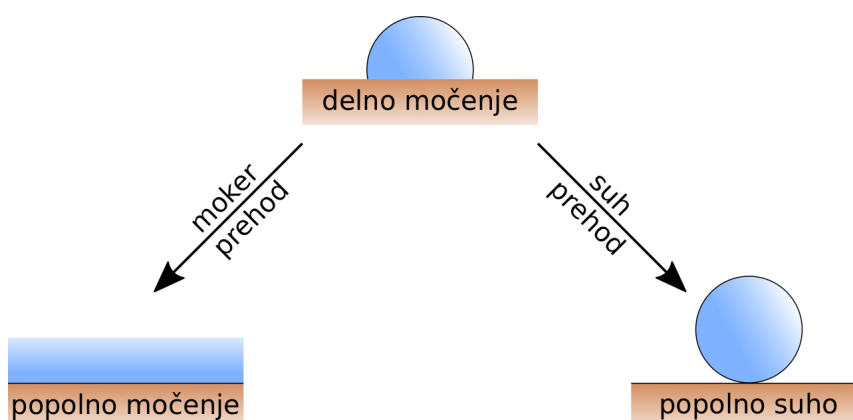
5.2 Teoretičen opis superhidrofobnosti

Za vrednotenje superhidrofobnih lastnosti moramo definirati površinsko napetost [1,12]. Definirana je kot sila na enoto dolžine (ali pa energija na enoto površine). Do te pride zaradi manj medmolekulskih vezi na površini kot v notranjosti. Ker molekule na površini ne morejo zadostiti pogoju, da bi vsaka molekula imela čim večje število medmolekulskih vezi, pride do pojava površinske napetosti, kar posledično pomeni, da bo kapljica na površini tvorila sfero (obliko kroglice). Površinska napetost želi minimizirati ploščino površine vode in s tem zagotoviti najmanjše možno število molekul na površini, ki so energijsko deficitarne zaradi manjšega števila medmolekulskih vezi. Tako ima "kapljica" vode v breztežnostnem prostoru obliko krogle, saj ima krogla najmanjšo možno ploščino za določen volumen (torej ima najmanjši količnik med ploščino in površino). Vendar v naravi na obliko kapljice vplivajo tudi druge sile: sila teže ter interakcije med vodo in površino trdnine, kar povzroči, da se oblika sfere deformira. To potrjujejo tudi razmerja, saj je površinska napetost sorazmerna z velikostjo kapljice (R), medtem ko je gravitacija sorazmerna z volumnom kapljice, tj. R^3 . Primerjava med silo površinske napetosti in silo gravitacije v odvisnosti od velikosti vodne kapljice je prikazana na Sliki 2. Površinska napetost je zato ključna pri majhnih kapljicah, še zlasti tistih, ki so manjše od t.i. kapilarne dolžine. To določimo iz presečišča krivulj sile teže in sile površinske napetosti (Slika 2), ki za vodo znaša 2,7 mm.



Slika 2: Graf primerjave sile površinske napetosti in gravitacijske sile v odvisnosti od velikosti vodne kapljice.

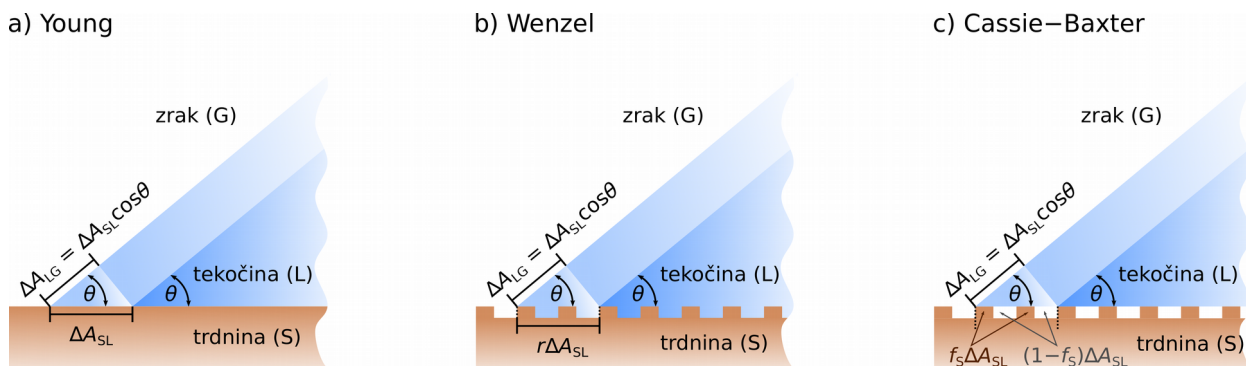
Na obliko kapljice na površini materiala vpliva razmerje med tremi površinskimi napetostmi: površinska napetost med tekočino in zrakom – γ_{LG} (angl. L \equiv liquid, G \equiv gas), površinska napetost med trdnino in tekočino – γ_{SL} (angl. S \equiv solid) in površinska napetost med trdnino in zrakom – γ_{SG} . Če v ravnotežju prevladala sila γ_{SG} nad vsoto ostalih dveh ($\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$), se bo na površini tvoril film, pri čemer govorimo o hidrofilni površini oz. popolnem močenju (kontaktni kot je 0°). V nasprotnem primeru (ko je $\gamma_{SG} < \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$) bo kontaktni kot večji od 0° (možni sta dve stanji: delno močenje in popolno suho). Vse tri možnosti (tj. popolno močenje, delno močenje in popolno suho) so prikazane na Sliki 3.



Slika 3: Možna stanja omočitve površine v skladu z Youngovo enačbo.

5.2.1 Youngova enačba

Youngova enačba napove, kakšen bo kontaktni kot v idealnem primeru na ravnih površinah. Izpeljemo jo lahko tako, da upoštevamo spremembo celotnega dela ($\sum_i \Delta W_i$, angl. $W \equiv$ work) pri zelo majhni spremembi kontaktne linije, kot to prikazuje Slika 4a.



Slika 4: a) Youngov, b) Wenzlov in c) Cassie-Baxterjev model opisa kontaktnega kota med tekočino in površino.

Pogoj za ravnotežje je, da je sprememba celotnega dela enaka nič, tj.:

$$\sum_i \Delta W_i = 0. \quad (1)$$

Površinsko napetost γ lahko definiramo kot delo na enoto površine, tj: $\gamma = W/A$ oz. $\gamma = \Delta W/\Delta A$.

Predstavljajmo si primer, da kontaktna linija napreduje za zelo majhno razdaljo (Slika 4a), ki ustreza spremembi površine ΔA_{SL} . Spremembe posameznih faznih mej so naslednje:

- fazna meja trdnina-tekočina (SL) se poveča za ΔA_{SL} , pripadajoče delo je $\gamma_{SL} \Delta A_{SL}$,
- fazna meja trdnina-zrak (SG) se zmanjša za ΔA_{SL} , pripadajoče delo je $-\gamma_{SG} \Delta A_{SL}$ in
- fazna meja tekočina-zrak (LG) se poveča za $\Delta A_{LG} = \Delta A_{SL} \cos \theta$, pripadajoče delo je $\gamma_{LG} \Delta A_{SL} \cos \theta$.

Vsota vseh komponent dela je torej:

$$\sum_i \Delta W_i = 0 = \gamma_{SL} \Delta A_{SL} - \gamma_{SG} \Delta A_{SL} + \gamma_{LG} \Delta A_{SL} \cos \theta. \quad (2)$$

Enačbo 2 delimo z ΔA_{SL} in dobimo:

$$0 = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta. \quad (3)$$

S preureditvijo enačbe 3 dobimo Youngovo enačbo:

$$\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}. \quad (4)$$

5.2.2 Neravne površine

Na hrapavi površini lahko pride do dveh limitnih primerov:

1. tekočina je popolnoma v kontaktu s hrapavo površino (Wenzlov model, Slika 4b),
2. tekočina je v kontaktu s površino samo na »vrhovih« le-te in ne moči vdolbin (Cassie–Baxterjev model, Slika 4c).

5.2.2.1 Wenzel

Wenzlovo enačbo izpeljemo na analogen način kot Youngovo, le da upoštevamo tudi faktor hrapavosti površine r , ki poda razmerje med ploščino hrapave in pripadajoče idealne ravne površine.

Spremembe posameznih faznih mej pri Wenzlovem modelu so naslednje (Slika 4b):

- fazna meja trdnina–tekočina (SL) se poveča za $r\Delta A_{SL}$, pripadajoče delo je $r\gamma_{SL}\Delta A_{SL}$,
- fazna meja trdnina–zrak (SG) se zmanjša za $r\Delta A_{SL}$, pripadajoče delo je $-r\gamma_{SG}\Delta A_{SL}$ in
- fazna meja tekočina–zrak (LG) se poveča za $\Delta A_{LG} = \Delta A_{SL}\cos\theta_W$, pripadajoče delo je $\gamma_{LG}\Delta A_{SL}\cos\theta_W$ (kontaktni kot θ je označen kot θ_W , kjer podpisani W pomeni »Wenzel«).

Vsota vseh komponent dela v ravnotežju je 0, torej:

$$0 = r\gamma_{SL}\Delta A_{SL} - r\gamma_{SG}\Delta A_{SL} + \gamma_{LG}\Delta A_{SL}\cos\theta_W. \quad (5)$$

Enačbo delimo z ΔA_{SL} in izpostavimo faktor r . Dobimo:

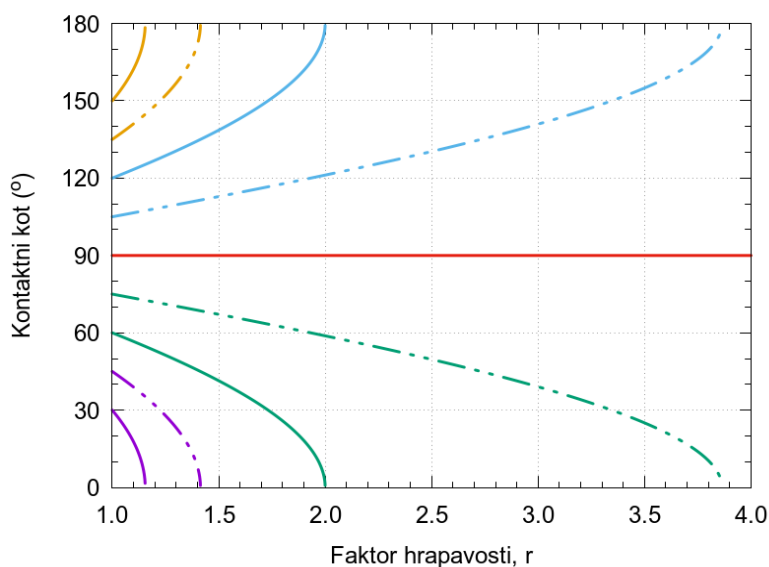
$$0 = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \gamma_{LG}\cos\theta_W. \quad (6)$$

S preureditvijo te enačbe dobimo Wenzlovo enačbo:

$$\begin{aligned} \cos\theta_W &= r(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} \\ &= r \cos\theta_Y, \end{aligned} \quad (7)$$

kjer je θ_Y Youngov kontaktni kot.

Kot je razvidno iz Slike 5, ki opisuje spreminjanje velikosti kontaktnega kota v odvisnosti od faktorja hrapavosti r , Wenzlova enačba pokaže, da faktor hrapavosti izboljša hidrofobne lastnosti le tistim prevlekam, ki imajo θ_Y večji od 90° (tu je θ_Y kontaktni kot, ki bi ga imela ravna površina). Če pa je kot θ_Y manjši od 90° , se z večanjem faktorja hrapavosti kontaktni kot manjša in površina izkazuje boljše hidrofilne lastnosti. V primeru, ko je kot θ_Y enak 90° , faktor hrapavosti ne vpliva na hidrofobne lastnosti površine ($\cos 90^\circ = 0$).



Slika 5: Graf spreminjanja velikosti kontaktnih kotov v odvisnosti od faktorja hrapavosti r kot ga napove Wenzlova enačba, tj. $\Theta_W = \arccos(r \cos\theta_Y)$.

5.2.2.2 Cassie-Baxter

Za razliko od Wenzlovega modela je pri Cassie-Baxterjevem tekočina v kontaktu s površino samo na »vrhovih« le-te in ne moči vdolbin (Slika 4c). Zato moramo upoštevati faktor f_s , ki označuje delež površine, katere se tekočina dotika. Delež površine v vdolbinah, kamor se je ujel zrak in ni v stiku s kapljico, je potemtakem enak $(1 - f_s)$.

Spremembe posameznih faznih mej pri Cassie-Baxterjevem modelu so naslednje (Slika 4c):

- fazna meja trdnina-tekočina (SL) se poveča za $f_s \Delta A_{SL}$, pripadajoče delo je $f_s \gamma_{SL} \Delta A_{SL}$,
- fazna meja trdnina-zrak (SG) se zmanjša za $f_s \Delta A_{SL}$, pripadajoče delo je $-f_s \gamma_{SG} \Delta A_{SL}$,
- povečanje fazne meje tekočina-zrak (LG) sestoji iz dveh delov:
 1. fazna meja med zrakom v vdolbinah in tekočino se poveča za $(1 - f_s) \Delta A_{SL}$, pripadajoče delo je $(1 - f_s) \gamma_{LG} \Delta A_{SL}$,
 2. fazna meja na zgornji strani kapljice se poveča za $\Delta A_{LG} = \Delta A_{SL} \cos \theta_{CB}$, pripadajoče delo je $\gamma_{LG} \Delta A_{SL} \cos \theta_{CB}$ (kontaktni kot θ je označen kot θ_{CB} , kjer podpisani CB pomeni »Cassie-Baxter«).

Vsota vseh komponent dela v ravnotežju je 0, torej:

$$0 = f_s \gamma_{SL} \Delta A_{SL} + (1 - f_s) \gamma_{LG} \Delta A_{SL} - f_s \gamma_{SG} \Delta A_{SL} + \gamma_{LG} \Delta A_{SL} \cos \theta_{CB}. \quad (8)$$

Enačbo 8 delimo z ΔA_{SL} :

$$0 = f_s \gamma_{SL} + (1 - f_s) \gamma_{LG} - f_s \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta_{CB} \quad (9)$$

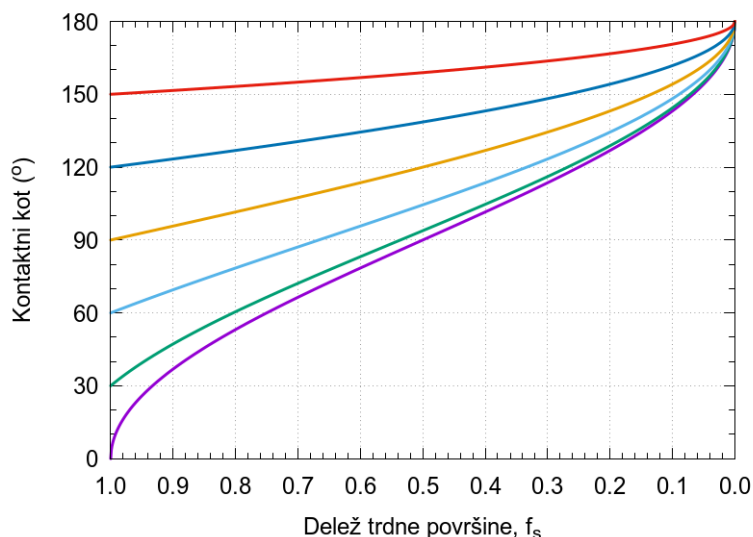
S preureditvijo enačbe 9 dobimo Cassie–Baxterjevo enačbo:

$$\begin{aligned} \cos \theta_{CB} &= f_s (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} - (1 - f_s) \\ &= f_s \cos \theta_Y - (1 - f_s), \end{aligned} \quad (10)$$

kjer je θ_Y Youngov kontaktni kot.

Relacijo med deležem trdne površine (f_s) in kontaktnim kotom v okviru CB modela prikazuje Slika 6. Z nje je razvidno, da Cassie–Baxterjeva enačba napove, da se bo kontaktni kot med površino in tekočino z manjšanjem f_s večal ne glede na velikost kota θ_Y , ki bi ga imela ustrezajoča ravna podlaga.

Ko je delež trdne površine, na kateri leži kapljica, enak 1, dobimo navadno Youngovo enačbo, torej takrat govorimo o povsem ravni površini. Iz enačbe je tudi razvidno, da gre kontaktni kot proti 180° , ko gre f_s proti 0. Vendar v tem primeru, ko f_s postane premajhen, kapljico prebodejo izbokline na površini, kar privede do Wenzlovega modela. Realni primeri zato verjetno vsebujejo kombinacijo Wenzlovega in CB modela.



Slika 6: Graf spreminjanja velikosti kontaktnega kota v odvisnosti od deleža trdne površine f_s kot ga napove CB enačba, tj. $\theta_{CB} = \arccos(f_s \cos \theta_Y - (1 - f_s))$.

5.3 Hibridne sol-gel prevleke

Sol-gel proces vključuje reakcijo anorganskih alkosidov, pri čemer se sprva tvori raztopina (sol), ki v nadaljevanju tvori mrežo (gel). Sinteza materialov s sol-gel postopkom ima v primerjavi z drugimi metodami kar nekaj pomembnih prednosti [13]. Pri reakciji uporabljamo izhodne reagente, ki so okolju sprejemljivi, pri sintezi ne uporabljamo nevarnih organskih topil, prav tako pa niso škodljivi niti stranski produkti [14]. Zato takšen postopek ustreza trenutnim zahtevam in standardom glede hlapnih organskih spojin (angl. Volatile Organic Compounds (VOCs)) [15]. Postopek je cenovno ugoden in omogoča nanos prevleke na večje in neravne površine različnih kovinskih in nekovinskih materialov. V zadnjih dveh desetletjih pa se je področje sol-gel sinteze razširilo zlasti na področje sinteze hibridnih sol-gel materialov. Njihova pglavitna prednost je, da omogočajo združitev anorganskega in organskega dela v en material, pri čemer dobimo hibridni sol-gel [16]. Pri tem se za izhodni reagent uporablja alkosidni prekurzor z organsko funkcionalno skupino (RO–Si–R*). Vez Si–R je močna vez, zato pri reakciji ne pride do odcepitev. Takšen pristop omogoča sintezo organsko-anorganskih hibridnih materialov, ki združujejo lastnosti organske komponente (polimera) s togostjo anorganske (alkosidne) mreže [17]. Takšni materiali združujejo lastnosti anorganskih in organskih materialov, zato priprava poteka pri milejših pogojih (npr. sušenje poteka pri temperaturi < 200 °C). Hibridni materiali so tudi osnova za izdelavo »pametnih« materialov [17]. Med takšne sodijo tudi superhidrofobne prevleke.

Sintaza sol-gel prevlek se običajno začne z raztopino monomernih alkosidnih prekurzorjev $M(OR)_n$ raztopljenih v alkoholu ali drugem organskem topilu z nizko molsko maso. M predstavlja element, ki tvori mrežo, pri čemer sta zaradi nizke reaktivnosti najpogosteje uporabljena Si in Zr alkosid. R predstavlja alkilno skupino (C_xH_{2x+1}). Reaktivnost cirkonija najpogosteje zmanjšamo z mreženjem z npr. β -diketoni, β -ketoestri, dietil glikoli, organskimi kislinami in drugimi kompleksnimi snovmi. Značilnost alkosidov prehodnih kovin je namreč, da lahko tvorijo različna koordinacijska števila (npr. $Zr(OEt)_4$ ima lahko koordinacijsko število do 7) [18].

Postopek sol-gel prevleke poteka v štirih fazah: (i) reakcija hidrolize, kjer –OR skupine kovinskih alkosidov nadomestimo s hidroksilnimi skupinami (–OH); (ii) kondenzacija in polimerizacija monomerov za oblikovanje verig in delcev; (iii) rast delcev (staranje); in (iv) aglomeracija polimernih struktur v gel. Hidroliza in kondenzacija sta hitri reakciji, zato potekata sočasno. Pri reakciji pa nastajajo stranski produkti z nizko molekulsko maso, kot sta alkohol in voda.



Pri hidrolizi poteče reakcija alkosidnega prekurzorja z vodo, pri čemer pride do zamenjave –OR skupine. Stranski produkt je alkohol, R–OH. Postopek se lahko ponavlja do zamenjave vseh alkosidnih skupin, vezanih na centralni atom. Sledi reakcija kondenzacije, pri čemer se hidrolizirane skupine povežejo v mrežo. Pri sintezi je pomemben kontroliran potek reakcij, saj so zlasti ne-silanski prekurzorji (npr. cironijev alkosid) pogosto preveč reaktivni, zato je delo z njimi

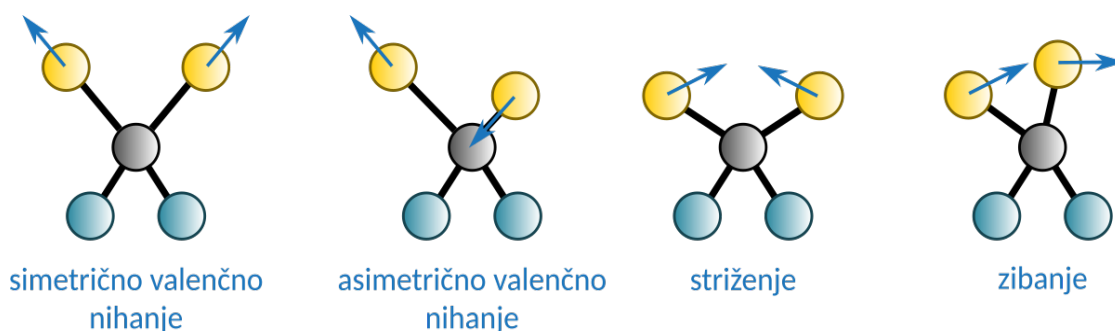
zahtevnejše. Do reakcije pride že pri stiku z vlago, zato jih je potrebno izvajati v kontrolirani atmosferi oziroma je potrebno njihovo reaktivnost zmanjšati. Pogosteje se uporablja slednji pristop, zato se reagente maskira, s čimer zmanjšamo reaktivnost izhodnega reagenta in omogočimo kontroliran potek reakcije.

5.4 Spektrofotometrične metode (FTIR)

Spektrofotometrijo uvrščamo med molekulske absorpcijske spektrometrije. Osnova vseh spektrofotometričnih metod je interakcija snovi z elektromagnetnim valovanjem [19,20]. Molekule absorbirajo valovanje, se vzbujajo in pri tem spremenijo elektronska stanja. Za detekcijo organskih in anorganskih spojin je zelo uporabna molekulska spektroskopija, ki temelji na UV-, vidnem in infrardečem (IR) sevanju. Molekulska UV- in vidna spektrometrija se uporablja tudi za kvantitativno analizo prisotnosti posameznih vezi v raztopini.

Spektrofotometrične metode so široko uporabne zaradi svoje velike občutljivosti, selektivnosti, točnosti in enostavnosti uporabe. Z IR-spektrofotometrijo identificiramo tako anorganske kot organske spojine. Pri IR-spektroskopiji poteka interakcija med snovjo in IR-delom spektra elektromagnetnega valovanja, kjer gre predvsem za vibracijske prehode. Pogoji za absorpcijo IR valovanja je sprememba dipolnega momenta pri nihanju molekule, pri čemer ima vsaka molekula drugačen absorpcijski spekter [20].

Z IR-spektroskopijo določimo značilnosti kemijskih funkcionalnih skupin v vzorcu, zato je uporabna tudi za karakterizacijo sinteze hibridnih sol-gel raztopin/prevlek. S tem določimo razporeditev atomov v molekuli, kemijske vezi in funkcionalne skupine v molekuli, ki pod vplivom svetlobe nihajo različno, Slika 7. Za večino analiznih meritev se za merjenje uporablja območje med 4000 in 400 cm^{-1} , pri čemer ima vsaka molekula z različno strukturo svoj karakteristični IR-spekter. Vendar zaradi prekrivanja določenih vrhov in medmolekulskih interakcij pogosto ne moremo identificirati vseh vrhov, temveč ovrednotimo predvsem karakteristične vrhove posameznih vezi.



Slika 7: Možna nihanja v molekuli.

6 EKSPERIMENTALNI DEL

6.1 Kemikalije in material

KEMIKALIJE:

- 1-propanol (99,5 %, Sigma Aldrich)
- 1-butanol (99,8 %, Merck)
- etanol (>99,8 %, Merck)
- cirkonijev tetrapropoksid (70 % ut. raztopina v 1-propanolu, Sigma Aldrich)
- amonijev hidroksid (28-30 %, Sigma Aldrich)
- tetraetil ortosilikat (99 %, Sigma Aldrich)
- n-oktiltrimetoksisilan (97 %, Fluorochem)
- 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetraetoksisilan (97 %, Alfa Aesar)
- acetalacetone (99 %, Sigma Aldrich)
- voda (deionizirana, filter: MilliQ)
- dušikova kislina (65 %, Sigma Aldrich)

MATERIALI:

- steklo (borosilikatno steklo, velikost: 18 × 18 mm, debelina: 0,13-0,16 mm, proizvajalec: DeltaLab)
- aluminij (99,5 % čisti aluminij, velikost: 2 × 2 cm, debelina: 1 mm, proizvajalec: GoodFellow, Anglija)
- papir (večnamenski pisarniški papir, proizvajalec: Rcopy)
- tkanina (flis, barva: bela, proizvajalec: NeoLab)
- beli trak (filter papir za delce 4-12 µm, velikost: d = 90 mm, proizvajalec: Schleicher & Schuell)
- moder trak (filter papir za 2 µm delce, velikost: d = 90 mm, proizvajalec: Schleicher & Schuell)

6.2 Priprava vzorcev

- **Aluminij**

Površino vzorca pred nanosom vodno zbrusimo z uporabo brusilnega stroja Struers LaboPool-20 s hitrostjo vrtenja brusilne plošče 350 rpm, pri čemer uporabimo SiC brusilne papirje gradacije 500, 2400 in 4000.

- **Papir, tkanina, beli in moder trak**

Pripravimo vzorce v velikosti cca. 2 cm × 4 cm. Površino pred nanosom spihamo s kompresiranim zrakom.

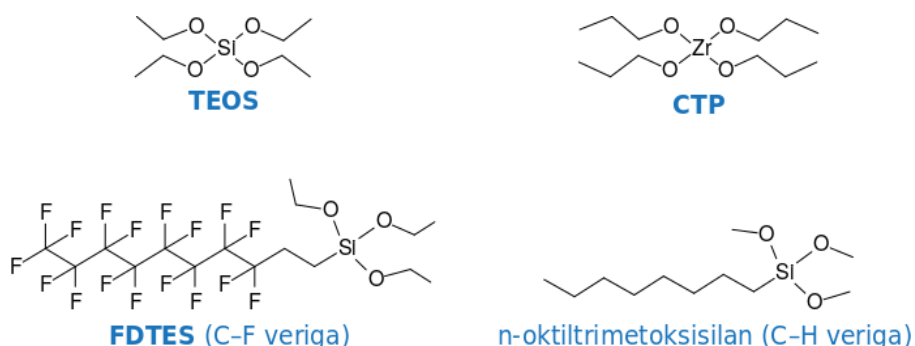
- **Steklo**

Površino pred nanosom spihamo s kompresiranim zrakom.

6.3 Priprava in nanos solov

6.3.1 Sol-gel FsZr (*Fluorinated silyl functionalized Zirconia solution*)

V reaktor odmerimo 9,4 g 1-butanola in 9,4 g cirkonijevega tetrapropoksida (Slika 8 in 9), nato dodamo raztopino 1,4 g acetil acetata in 9 g 1-butanola. Po uri mešanja dodamo raztopini še 1 g destilirane vode, 5 g 1-propanola in 0,02 g 1M HNO₃ ter mešamo 10 minut. Nazadnje dodamo še zmes 5 g 1-propanola in 10 g 1-butanola ter mešamo 1 uro. Pripravljen cirkonijev sol (AcZr) staramo v hladilniku 12 h.



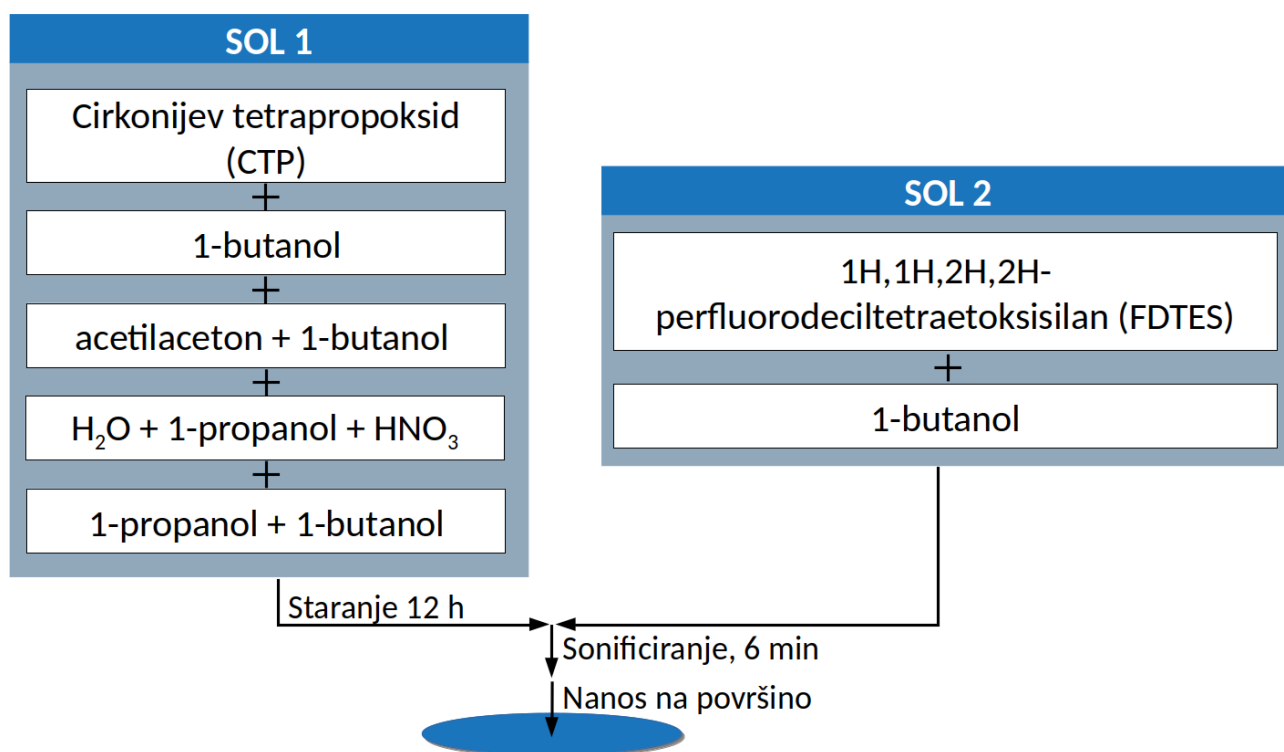
Slika 8: Formule spojin, uporabljenih pri sintezi sol-gela. TEOS ≡ tetraetil ortosilikat, CTP ≡ cirkonijev tetrapropoksid, FDTES ≡ 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetraetoksilsilan (C-F veriga), in n-oktilmetoksisilan (C-H veriga).

V reaktor zmešamo 0,1 g FDTES (1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetraetoksisilan, Slika 8) in 10 g 1-butanola. Po 30 minutah mešanja raztopini dodamo 12,5 g AcZr in mešamo še 1 uro, da dobimo končni sol FsZr.

Pred nanosom pripravljen sol sonificiramo 5 minut s sonifikatorjem (Sonics VibraCell, Ultrasonic processor VCX 750 Watt; Sonics & Materials, Newtown, CT, USA). Sol nato prelijemo čez vzorec (aluminij, papir, tkanino, steklo, beli in moder trak) ter ga 2 uri pustimo potopljenega v raztopini. Vzorec nato vzamemo iz sola, ga pustimo 20 min pri sobni temperaturi, nato pa koračno sušimo v pečici (Mettler model 100 – 800), in sicer 30 minut pri 60 °C in nato 1 uro pri 120 °C.

Pripravili smo prevleke z različnimi količinami FDTES (0,025 g; 0,1 g; 0,2 g in 0,4 g).

Sintetizirali smo tudi prevleko z n-oktiltrimetoksisilanom (Slika 8), pri čemer je bila količina C–H verige v solu: 0,1 g oz. 0,2 g).



Slika 9: Shema priprave prevleke FsZr iz sola 1 (cirkonijev sol) in sola 2 (organosilanski sol).

6.3.2 Sinteza nanodelcev SiO₂

V reaktor odmerimo 2,5 mL TEOS (tetraetilortosilikat), Slika 8, dodamo raztopino 98,93 µL FDTES (oz. 0,139 g) in 12,5 mL etanola. V drugem reaktorju pripravimo raztopino z 12,5 mL etanola in 3 mL 28 % NH₃ · H₂O ter ju dodamo v že pripravljeno raztopino. Nastane belo obarvana emulzija, ki jo pri sobni temperaturi mešamo 12 ur. Dobljeno raztopino sonificiramo (s sonifikatorjem Sonics VibraCell, Ultrasonic processor VCX 750 Watt; Sonics & Materials, Newtown, CT, USA) v intervalih

6 × 50s z vmesnimi 10s premori. Delce z brizganjem naneseemo na površino vzorca (aluminij, papir, tkanino, steklo, beli in moder trak) ter ga pustimo 30 min pri sobni temperaturi. Sledi 1 urno sušenje pri 110°C (v pečici Memmert model 100 - 800).

Tudi pri prevleki s silicijevimi delci smo količino C–F verige spreminjali (0,114 g; 0,139 g in 0,695 g), v nekaterih primerih pa smo jo zamenjali s C–H verigo (0,052 g).

6.3.3 Združitev sola FsZr in nanodelcev SiO₂

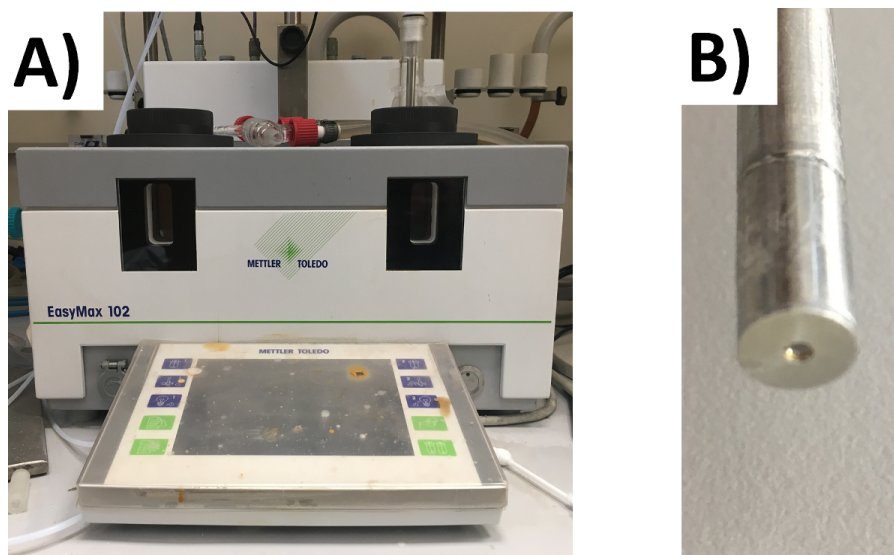
Oplaščene SiO₂ delce, pripravljene po zgornji recepturi, razdelimo v 2 mL centrifugirke in jih 8 min centrifugiramo s centrifugirko (Eppendorf mini spin) pri hitrosti 12000 rpm. Nato iz centrifugirk odlijemo tekočino, ki se nabere nad belo plastjo silicijevih delcev, ter dodamo 1-BuOH in močno premešamo na vortex stresalniku (IKA Lab dancer, 2800 rpm). Dobljeno suspenzijo ponovno centrifugiramo. . Postopek ponovimo še dvakrat. Nato dodamo 1 mL sola FsZr (sintetiziranega z 0,1 g FDTES) in raztopino 2 min sonificiramo (IKA ultra turrax T8), da se bela usedlina povsem pomeša s topilom. Nato dolijemo 1,5 mL sola FsZr (tj. do oznake 2 mL) in vse skupaj močno mešamo na vortex stresalniku. Po končanem mešanju sol naneseemo na površino vzorca (tkanina, papir, aluminij in steklo) z dvourno potopitvijo v raztopini. Vzorce nato pustimo 30 minut pri sobni temperaturi. Sledi enourno sušenje pri 110 °C.

6.4 Metode za optimizacijo sinteze in karakterizacijo prevleke

6.4.1 *In-situ* FTIR spektroskopija

Sintezo smo izvajali z instrumentom EasyMax 102, Mettler Toledo, ki ga sestavlja zaprt reaktor za natančno izvedbo in optimizacijo reakcij pod kontroliranimi pogoji, Slika 10. Sistem omogoča kontrolirano mešanje in zmanjša vpliv atmosferskih plinov. Reakcije so potekale pri definirani temperaturi reaktorja, 25°C.

Merjenje spektrov IR trakov poteka z instrumentom ReactIR™ 45 s spektroskopijo oslabljenega popolnega odboja (angl. universal attenuated total reflectance – ATR) z resolucijo 4 cm⁻¹ in povprečenjem 128 ponovitev merjenja. Instrument je krmiljen s programsko opremo iC IR 4.2. Merjenje poteka v območju med 600 in 2800 cm⁻¹. Intenziteta spektrov je podana v absorbanci A.U. (angl. absorbance units). Časovni interval merjenja spektrov je 1 min.



Slika 10: A) Instrument EasyMax 102 s pripadajočim reaktorjem B) ATR FTIR merilna sonda.

6.4.2 Vrščni elektronski mikroskop (SEM)

Posnetki površine aluminija in tkanine pred nanosom in po nanosu FsZr prevleke so bili narejeni z elektronskim mikroskopom JEOL JSM-5800.

6.4.3 Merjenje kontaktnih kotov

Merjenje kontaktnih kotov smo opravili s tenziometrom Krüss EasyDrop DSA 20E z metodo sedeče kapljice. Naneseni kapljici vode smo določili kontaktni kot s programom Drop Shape. Bazno linijo smo izbrali ročno. Na površino smo kapljico nežno prislonili z iglo ϕ 50 μm . Tako smo lahko tvorili čim manjšo kapljico. Kontaktno kote smo izmerili večkrat na različnih mestih, pri čemer smo pri interpretaciji upoštevali povprečje, tj. aritmetično sredino s standardno deviacijo, $\bar{x} \pm \sigma$.

Aritmetično sredino smo izračunali z enačbo (12):

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} (x_1 + \dots + x_N), \quad (12)$$

standardno deviacijo pa z enačbo (13):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}, \quad (13)$$

kjer je N število meritev, x_i vrednost i -te meritve in \bar{x} aritmetična sredina populacije. Meritve smo izvedli na Institutu "Jožef Stefan", Odsek za elektronsko keramiko – K5.

6.4.4 Merjenje drsnih kotov

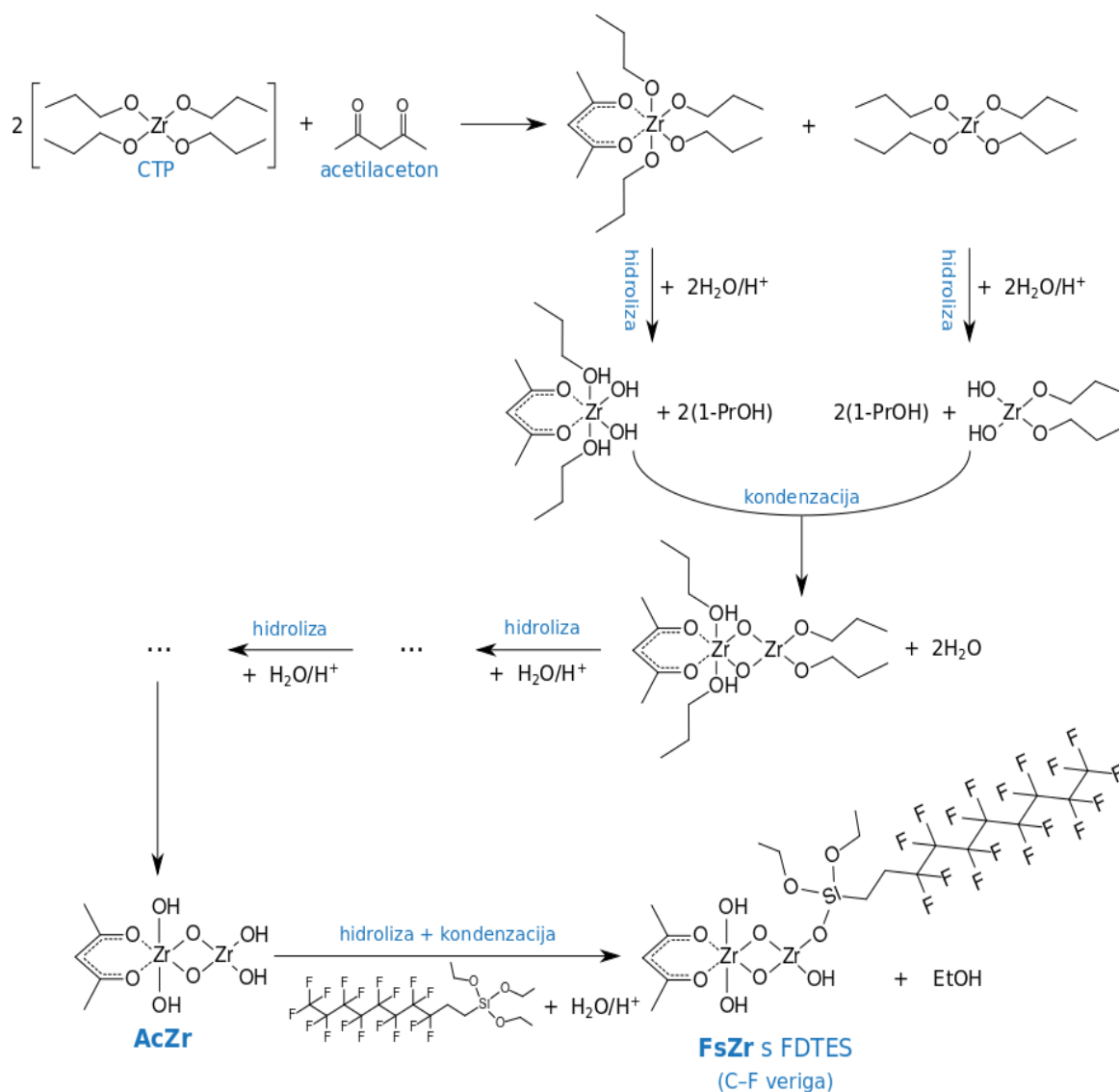
Drsne kote smo izmerili s spreminjanjem naklona podlage in odčitanjem kota na kotomeru. Na ravno podlago položimo vzorec, nanj s pipeto nežno položimo 10 μL veliko kapljico vode. Nato podlago dvigujemo do pravokotnega nagiba (kota 90°). Ko kapljica vode zdrsne s površine, odčitamo kot na kotomeru. Izmerjena vrednost predstavlja velikost kota zdrsa kapljice s površine. Meritev večkrat ponovimo, pri interpretaciji pa upoštevamo povprečno vrednost in standardno deviacijo.

7 REZULTATI IN DISKUSIJA

7.1 Kemija sinteze sol-gel prevlek in njihove adhezije na površino

7.1.1 Sol-gel FsZr

Sinteza sol-gela FsZr sestoji predvsem iz dveh osnovnih reakcij, tj. hidrolize in kondenzacije. Potek kemijske reakcije je shematično prikazan na Sliki 11.



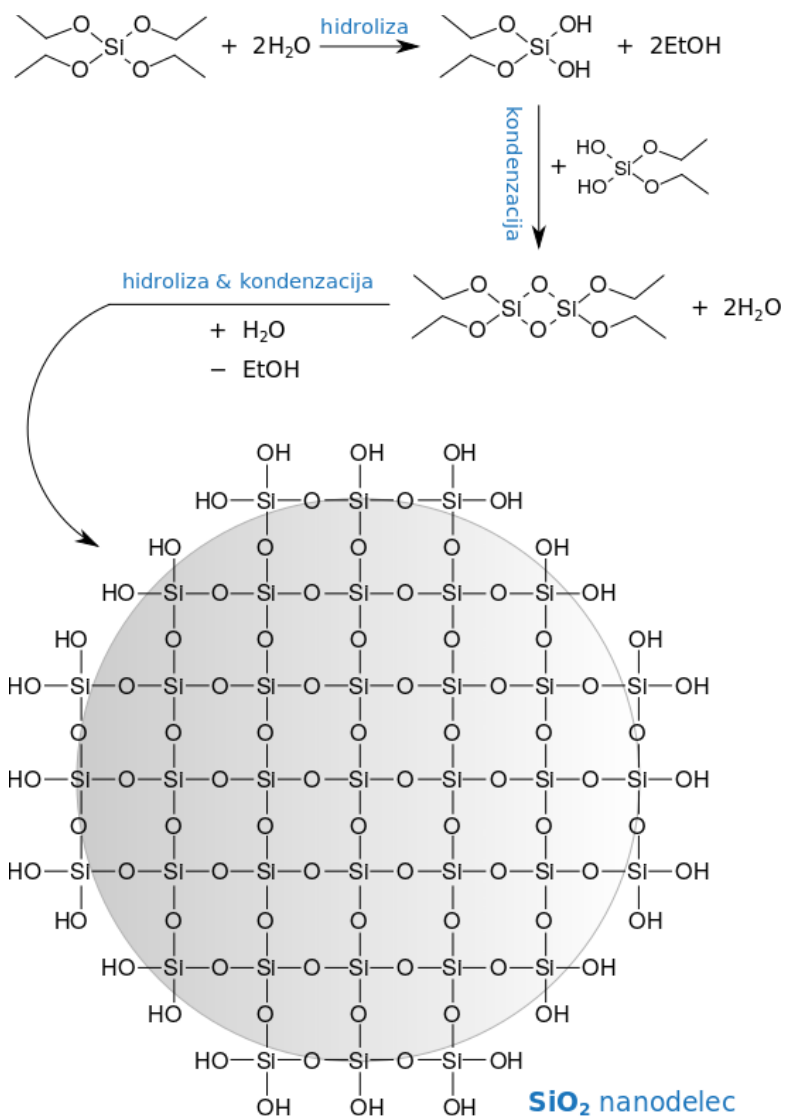
Slika 11: Shema sinteze sol-gela FsZr z vsebnostjo FTDES (C-F verige).

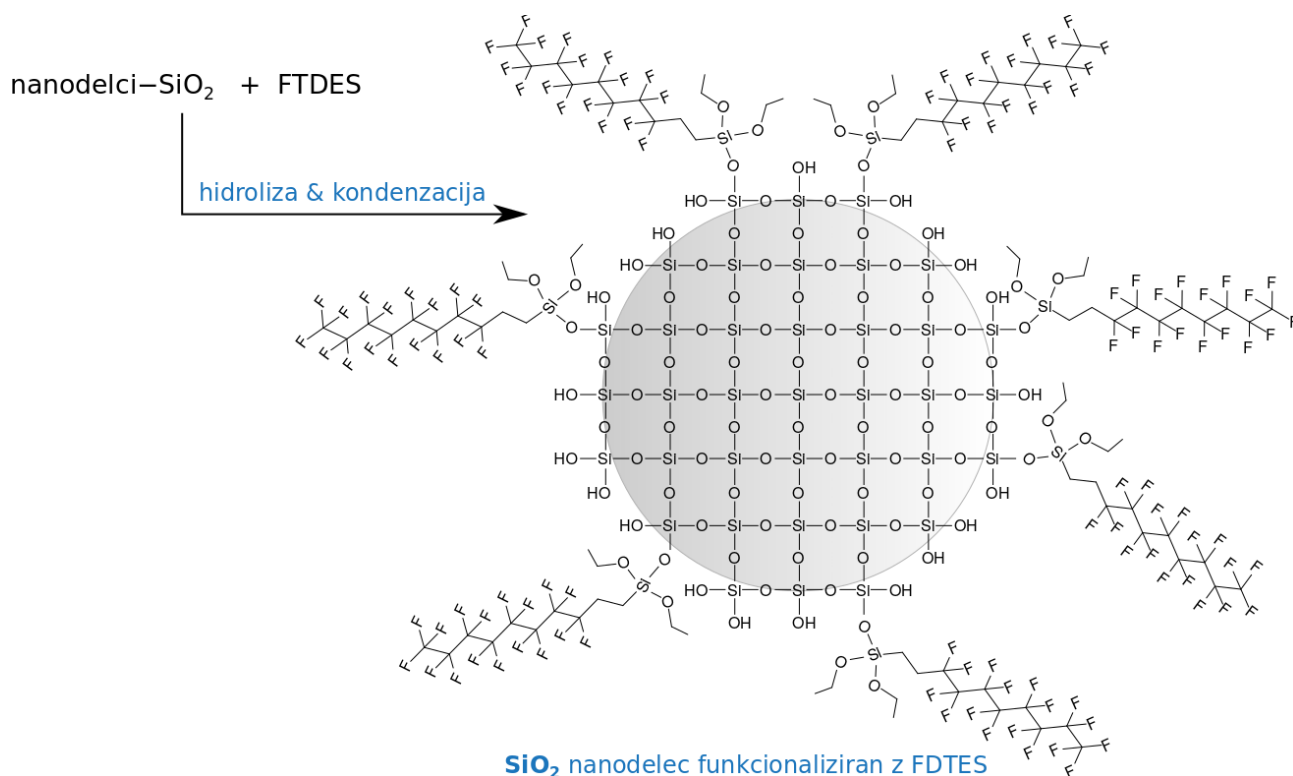
V prvi stopnji pride do reakcije CTP z acetilacetonom (AcAc), kjer se cirkonij zamaskira. To zmanjša njegovo reaktivnost, zato nadaljnje reakcije potekajo bolj kontrolirano. Razmerje med CTP in

dodanim AcAc je 2:1, zato med molekulami pride le do interakcij, kar pa je dovolj učinkovito za zmanjšanje reaktivnosti CTP. Po dodatku vode poteče hidroliza, pri kateri CTP/AcAc reagira z vodo. Pri tem pride do zamenjave alkoksidne s hidroksilno skupino. Stranski produkt reakcije je 1-propanol. Reakcijo lahko zapišemo kot $R_3Zr-OPr + H_2O \rightarrow R_3Zr-OH + 1-PrOH$. Hidrolizi sledi kondenzacija, pri kateri se hidrolizirane cirkonijeve enote med seboj povežejo preko OH skupin. Pri tem se odcepijo molekule vode ($R-OH + R-OH \rightarrow R-O-R + H_2O$). Cirkonijeve enote so tako med sabo povezane preko kisika. S ponovnim dodatkom vode se hidroliza cirkonija nadaljuje. Ta poteče tudi na dodani spojini FDTES, kjer pride do odcepitev etoksidne skupine. Kot stranski produkt nastane etanol. V nadaljevanju poteče kondenzacija med hidroliziranim cirkonijem in FDTES, kjer se odcepijo molekule vode. Končni produkt je sol $FsZr$, pri čemer sta molekuli FDTES in CTP med seboj povezani preko kisika. Pri tem reakcija ni dokončna, saj ostanejo proste Si-OH in Zr-OH vezi, ki so potrebne za vezavo sol-gela na površino.

7.1.2 Sol-gel SiO_2

Sinteza sola SiO_2 prav tako temelji na reakciji hidrolize in kondenzacije. TEOS in FDTES se hidrolizirata ob dodatku raztopine NH_3/H_2O in etanola. V tem primeru gre za bazno katalizo hidrolize, za katero je značilno, da se silicijeve enote pri tem povezujejo v nanodelce. Med reakcijo se pri obeh molekulah odcepi etoksi skupina, zato kot stranski produkt nastane etanol. Nastale Si-OH skupine se v nadaljnji reakciji kondenzacije povežejo v mrežo. Silicijeva atoma sta ponovno med seboj povezana preko kisika. Ker je hitrost mreženja TEOS (zaradi manj steričnih ovir) veliko večja od mreženja FDTES, pride najprej do iz hidrolize TEOS, preko kondenzacije pa nastanejo nanodelci SiO_2 (Slika 12). Šele v nadaljevanju pride do hidrolize FDTES in kondenzacije na SiO_2 nanodelce. Stranski produkt kondenzacije je ponovno voda. Končni produkt so FDTES funkcionalizirani SiO_2 nanodelci (Slika 13).

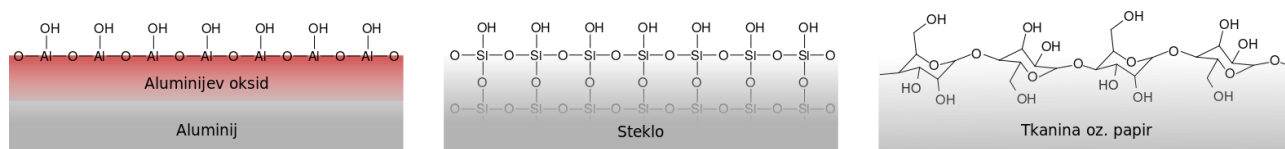
Slika 12: Shema sinteze SiO_2 nanodelcev.



Slika 13: Shema oplaščitve nanodelca SiO₂ s FDTES.

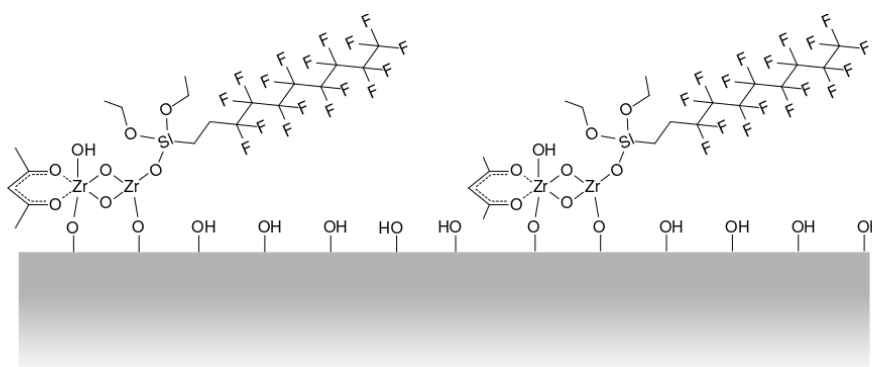
7.1.3 Adhezija sol-gela na površino

Skupno vsem preučevanim površinam (tkanina, papir, aluminij, steklo, beli in modri trak) je prisotnost hidroksilnih skupin na površini (Slika 14). Te omogočajo učinkovito adhezijo s sintetiziranimi sol-gel prevlekami. Po nanosu namreč pride do kondenzacije med M-OH skupinami na površini materiala (M) in hidroliziranim solom. Pri tem se prevleka na površino veže preko kisika (Slika 15). Stranski produkt kondenzacije je ponovno voda.

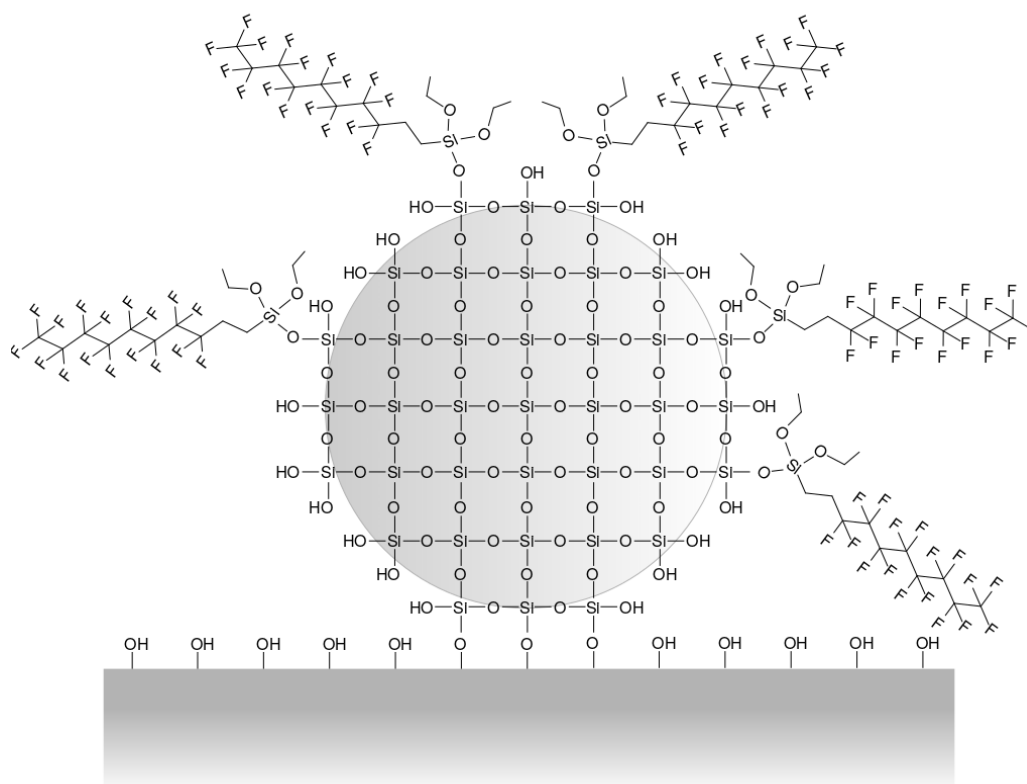


Slika 14: Značilnost proučevanih materialov je, da so na njihovih površinah prisotne hidroksilne OH skupine.

Zato je adhezija odvisna predvsem od prostih hidroksilnih skupin v solu (Slike 15). V primeru nanodelcev SiO_2 je zaradi tvorbe sferične oblike delca takšnih skupin manj in posledično je vezava na površino manj učinkovita. Zato je razumljivo, da je prevleka FsZr bistveno bolj učinkovito vezana na površino.



shema vezave FDTES funkcionaliziranega **FsZr** sol-gela na površino



shema vezave FDTES funkcionaliziranega **SiO₂** nanodelca na površino

Slika 15: Shema vezave FsZr in SiO_2 sol-gelov na površino.

7.2 Optimizacija sinteze z *in-situ* FTIR spektroskopijo

Raziskali smo naslednje stopnje sinteze:

1. vpliv mešanja 1-butanola s cirkonijevim tetrapropoksidom (CTP)
2. vpliv dodatka acetilacetona (AcAc) na maskiranje CTP
3. dodatek H_2O/H^+ in potek hidrolize/kondenzacije

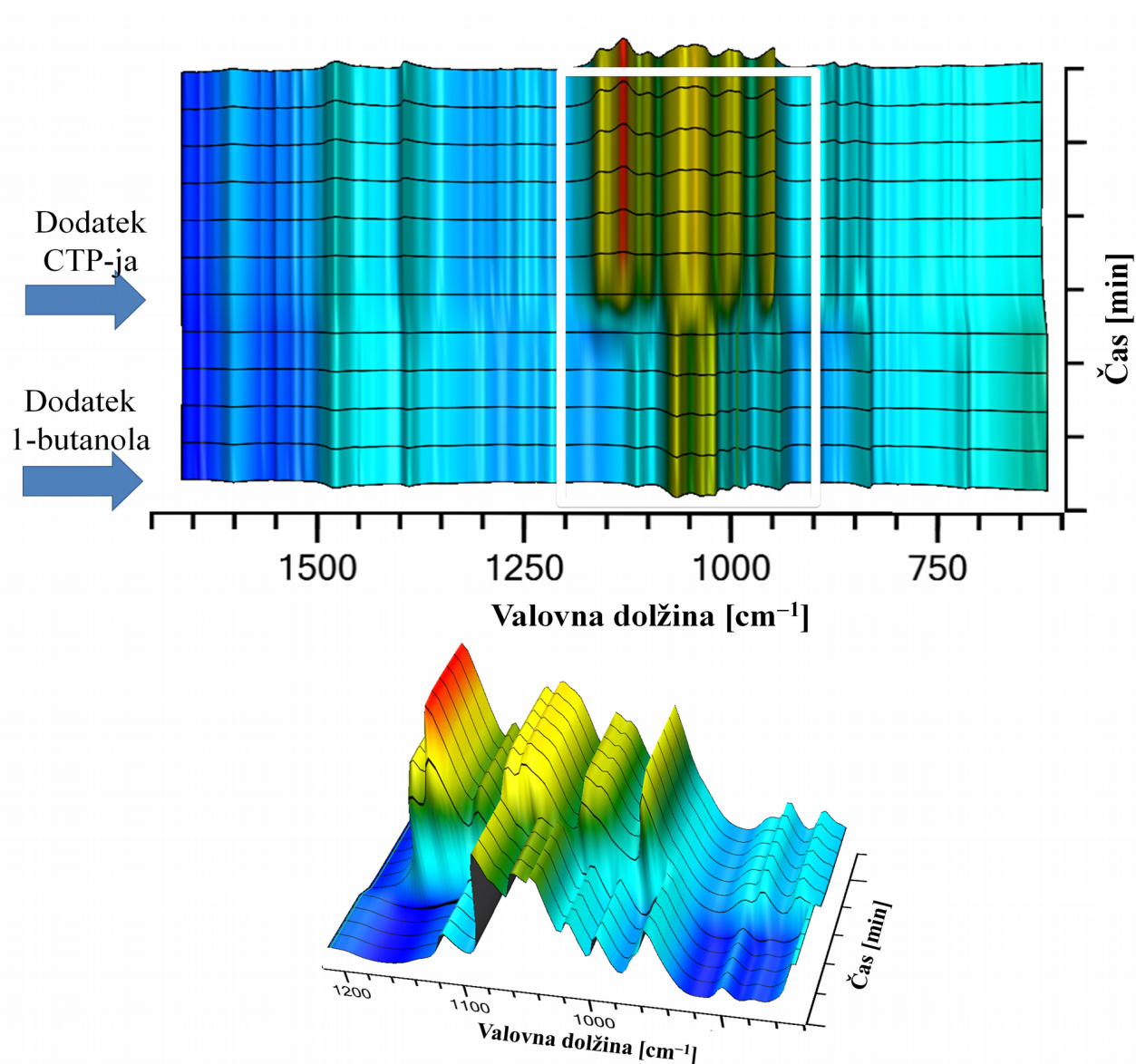
7.2.1 Vpliv mešanja 1-butanola s cirkonijevim tetrapropoksidom (CTP)

Najprej smo ovrednotili trakove topila 1-butanol, cirkonijevega tetrapropoksida ter njuno mešanico, Slika 16. Trakove v spektru primerjamo s karakterističnimi trakovi posameznih spojin, Tabela 1.

Trakovi 1-butanola so v FTIR spektru lepo izraženi, Slika 16. Po dodatku CTP pride do prekrivanja trakov 1-butanola in CTP, ki ima prav tako v spektru lepo izražene vrhove. Trakovi topila in trakovi CTP se po združitvi (tj. po 5 minutah mešanja) izraziteje ne spremenijo. Prav tako v spektru ne nastanejo novi trakovi, kar potrjuje, da 1-butanol in CTP med seboj ne reagirata in ostajata inertna. Ker CTP zaradi reakcije z vlago pri sobnih pogojih ni stabilen, je redčenje z 1-butanolom pomembno, saj s tem pripomoremo k stabilnosti reagenta. V molekuli CTP se lahko hidrolizirajo največ štiri propokside skupine ($-O-CH_2CH_2CH_3$), ki so vezane na Zr atom. Izrez 3D-spektrov med 900 in 1200 cm^{-1} potrjuje počasno naraščanje intenzitete traku med dodajanjem cirkonija v reaktor.

Tabela 1: Izbor karakterističnih FTIR trakov spojin in določenih vezi [21,22].

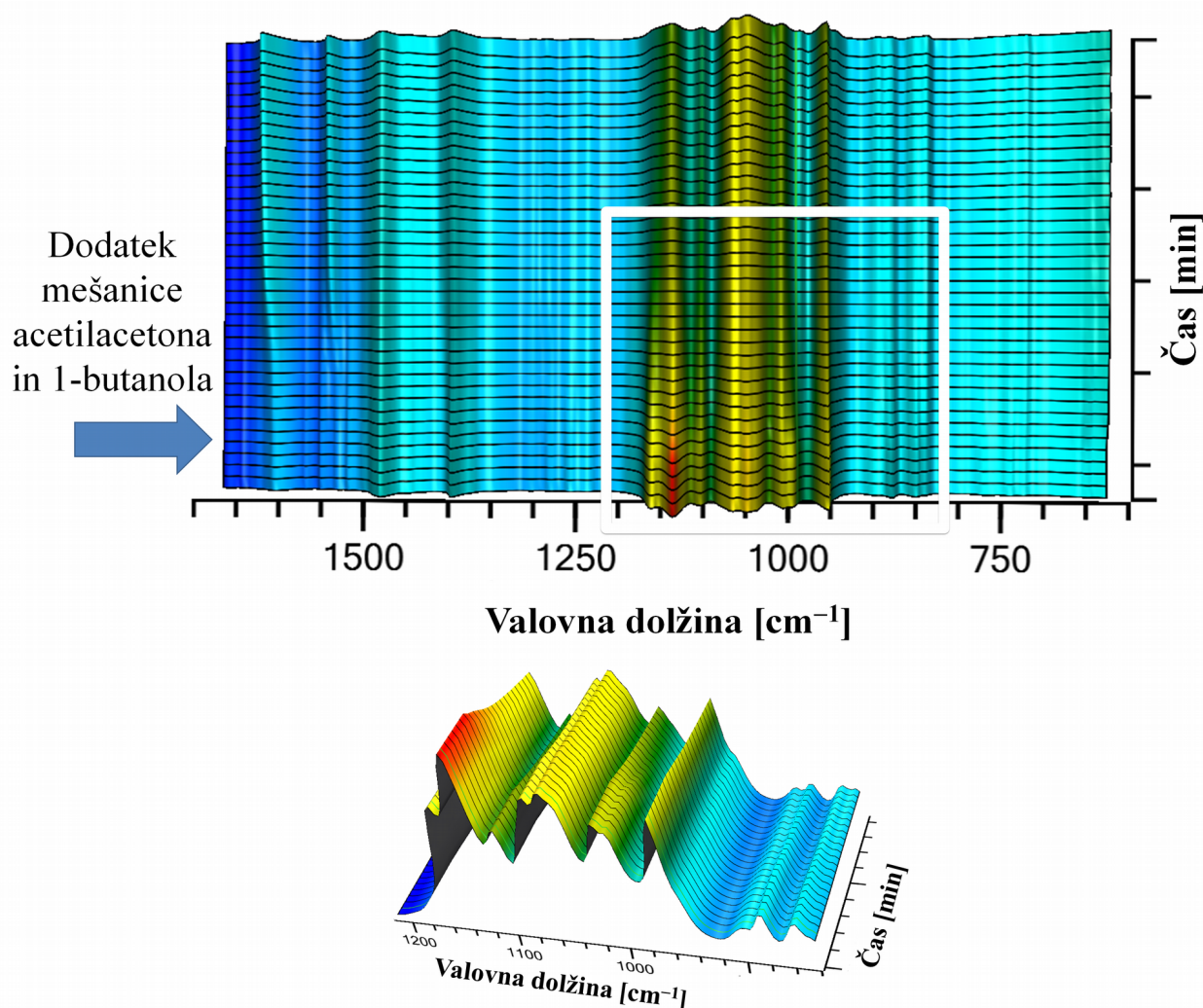
Signal	Frekvenca [cm^{-1}]
Etanol	880, 1047, 1088, 1382
H_2O	1638
CTP v 1-propanolu	860, 888, 909, 984, 1003, 1013, 1044, 1074, 1083, 1106, 1130, 1157, 1365, 1381, 1460
1-propanol	860, 888, 907, 970, 1017, 1056, 1069, 1099, 1236, 1384, 1460
1-butanol	849, 953, 1032, 1045, 1072, 1115, 1379, 1462
Acetilaceton	915, 956, 1001, 1249, 1304, 1361, 1422, 1622, 1710, 1729



Slika 16: *In-situ* FTIR spekter med prvo stopnjo sinteze FsZr-ja.

7.2.2 Vpliv dodatka acetilacetona (AcAc) na maskiranje CTP

Pred dodatkom H₂O/H⁺ je potrebno zmanjšati reaktivnost CTP. To dosežemo z dodatkom AcAc, ki sodeluje pri maskiranju cirkonija. Pri tem pride do tvorbe medmolekulskih sil med CTP in AcAc, kar se odraža v spremembi intenzitete karakterističnih vrhov CTP (Slika 17). To je zlasti razvidno iz izseka 3D-spektra v območju med 800 in 1200 cm⁻¹.



Slika 17: *In-situ* FTIR spekter med sintezo FsZr-ja pri dodatku mešanice acetilacetona in 1-BuOH.

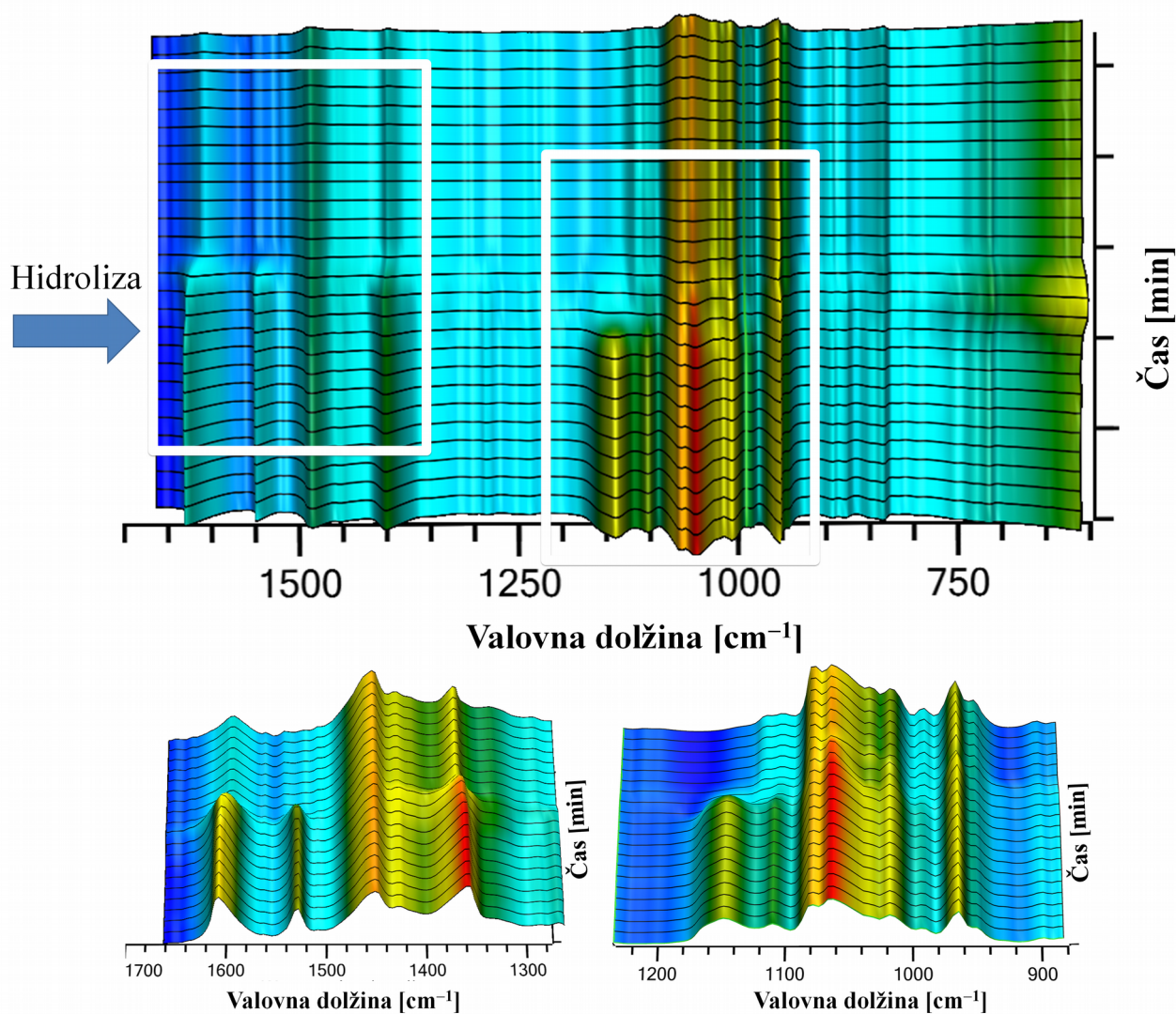
7.2.3 Dodatek $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ in potek hidrolize/kondenzacije

3D-spektre FTIR smo razdelili v dve pomembnejši področji z najbolj izraženimi spremembami intenzitete in položaja trakov. Prvo področje obsega trakove med 920 cm^{-1} in 1220 cm^{-1} , drugo pa trakove med 1280 cm^{-1} in 1680 cm^{-1} , Slika 18.

Pri reakciji CTP z $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ nastaja 1-propanol, ki je stranski produkt reakcije. Posledično se v spektru pojavijo značilni trakovi za to topilo, Tabela 1. To je tudi pokazatelj začetka hidrolize izhodnega CTP.

Po hidrolizi začne potekati tudi kondenzacija. Po stabilizaciji sola kondenzacijske reakcije še niso končane. Med mešanjem še vedno počasi narašča značilen trak za nastanek vezi Zr-O-Zr.

Nasprotno pa se s časom počasi zmanjšuje intenziteta traku Zr-OH, kar je potrditev nadaljevanja mreženja in nastanka sola. Ker je potek mreženja počasen, je potrebno staranje raztopine.

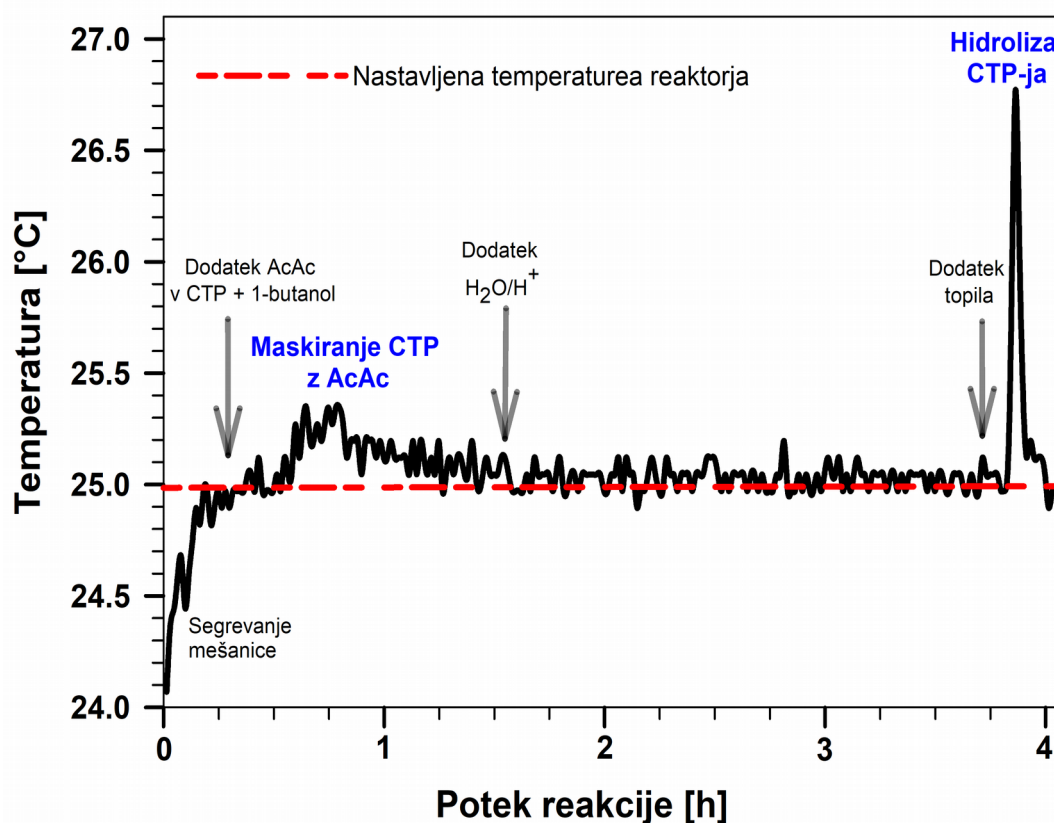


Slika 18: *In-situ* FTIR spekter med sintezo FzZr pri reakciji hidrolize.

7.2.4 *In-situ* spremljanje temperature reakcijske mešanice

Hidroliza in kondenzacija sta eksotermna procesa, Slika 19, zato se med reakcijo temperatura reakcijske zmesi poveča. Po dodatku nekaj kapljic $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ se temperatura le-te nekoliko zniža, kar je posledica nižje temperature dodane raztopine. Večji delež $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ temperaturo počasi znižuje. V tej stopnji reakcija hidrolize še ne poteče, saj v reaktorju nastaja emulzija (voda ni dobro topna v predhodni mešanici). Zato reakcija poteče šele po dodatku večjega deleža topila, ki omogoči fazni prenos vode do CTP, kar hipoma sproži reakcijo. Posledično se temperatura izraziteje poveča.

Zvišanje temperature je posledica hidrolize, ki je eksotermen proces. Temperatura reakcijske zmesi se povišuje vse do 26.8°C. Ko hidroliza v večini poteče, se reakcijska zmes začne ohlajati. Spremljanje temperature je pomemben parameter za nadaljnjo optimizacijo sinteze. Pri izvajanju eksperimentov na večji skali lahko namreč segrevanje mešanice pomeni nekontrolirano reakcijo CTP z vodo, pri čemer pride do obarjanja raztopine, kar je nezaželeno. Zato je pri izvajanju eksperimentov na večji skali potrebno zagotoviti hlajenje reaktorja.



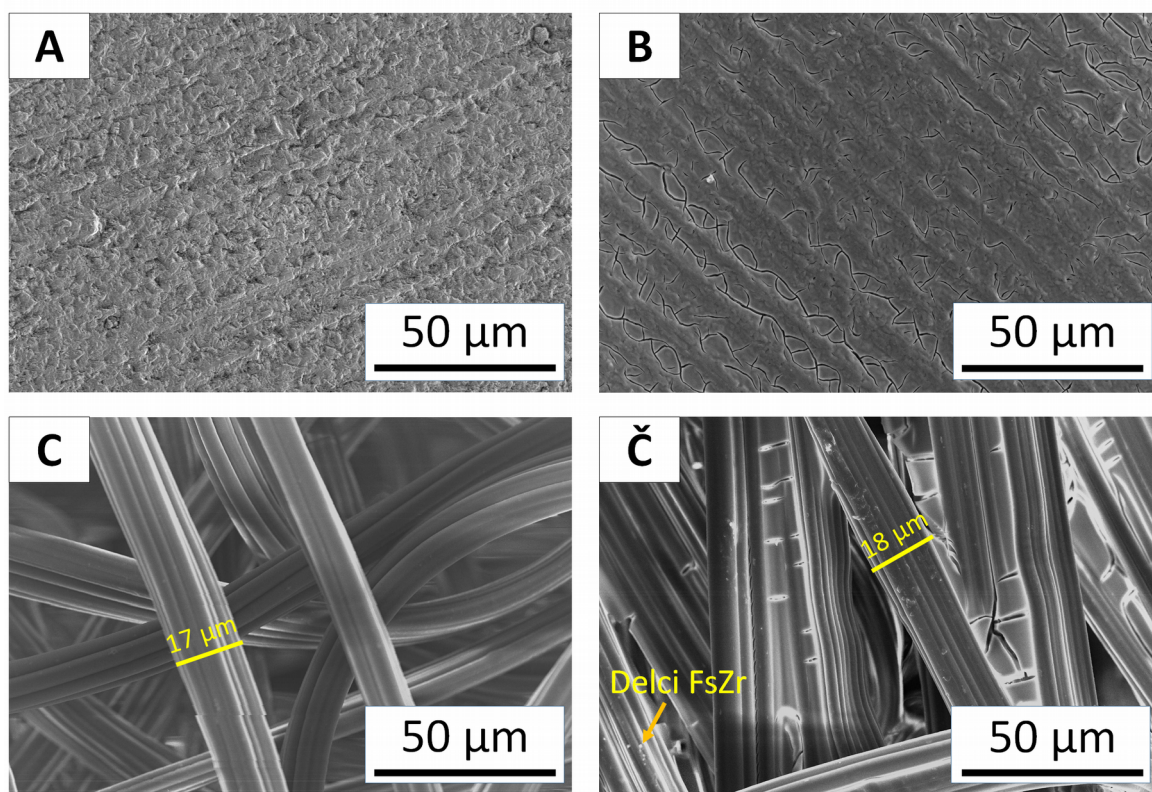
Slika 19: Spremljanje temperature mešanice med maskiranjem CTP z AcAc in hidrolize CTP. Zvišanje temperature od nastavljene predstavlja eksotermen proces.

Po hidrolizi prične potekati tudi kondenzacija. Proces je prav tako eksotermen, vendar je reakcija bistveno počasnejša, zato spremembe temperature ne zaznamo.

7.3 Posnetki površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom

Primerjali smo površini aluminija in tkanine pred in po nanosu prevleke. Na Sliki 20A je prikazana površina aluminija po brušenju. Površino aluminija prekriva oksidna plast Al_2O_3 in $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zlasti $\text{Al}(\text{OH})_3$ naredi površino hidrofilno. Površina je kljub brušenju hrapava z veliko luknjami. Po nanosu prevleke, Slika 20B, je površina enakomerno prekrita z nekaj μm tanko prevleko. Vendar pa ima prevleka razpoke, kar je najverjetneje posledica termične obdelave. Prevleka FsZr je pretežno anorganska, zato ima togo strukturo, ki pri sušenju zaradi razlik razteznega koeficienta med aluminijem in prevleko razpoka.

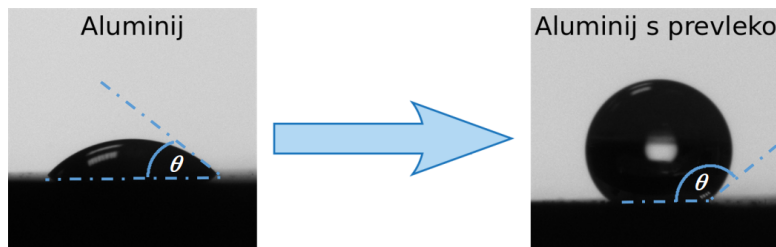
Na Sliki 20C je posnetek nitke blaga (debelina nitke je $\sim 17 \mu\text{m}$) in vmesnega prostora med nitkami. Majhna gostota nitk lažje vpije vodo, zato je takšna površina hidrofilna. Po nanosu prevleke opazimo odebeljene nitke (debelina nitke je $\sim 18 \mu\text{m}$, kar potrjuje tanko oplaščitev nitke s FsZr prevleko). Ponovno pa opazimo razpoke v prevleki, Slika 20Č, kar je posledica termične obdelave. Opazimo pa tudi manjše nano-delce FsZr, ki se tvorijo na površini.



Slika 20: A) Aluminij po brušenju, B) aluminij s ZrO_2 prevleko, C) nitke blaga pred nanosom in Č) nitke blaga po nanosu prevleke.

7.4 Karakterizacija hidrofobnih lastnosti površin

Pred nanosom sol-gel prevleke so vse površine izkazovale hidrofilne lastnosti. Tkanina, papir, beli in modri trak so vodo vpijali, na steklu in aluminiju se je tvoril film (izmerjen kontaktni kot čistega aluminija je $46^\circ \pm 2$, stekla pa $11^\circ \pm 2$). Po nanosu prevlek se hidrofobne lastnosti vseh površin znatno povečajo, najboljše dosežejo kote tudi čez 150° , Slika 21.



Slika 21: Primer kako kapljica moči površino materiala brez sol-gel prevleke in po nanosu le-te.

Povprečni izmerjeni kontaktni koti z izračunano standardno deviacijo sintetiziranih sol-gel prevlek na različnih materialih so navedeni v Tabeli 2. Sintetizirali smo tri različne sol-gele (FsZr, SiO₂, in FsZr + SiO₂), katerim smo dodajali bodisi perfluoro (C-F) bodisi alkilne (C-H) verige v različnih količinah. Pri sol-gelu FsZr smo količino C-F verige spreminjali od 0,025 g do 0,4 g, C-H verigo pa od 0,1 g do 0,2 g glede na recepturni ekvivalent sol-gela. V dveh primerih smo pri sintezi sol-gela FsZr dodali pribitek dušikove kisline, saj nas je zanimalo, kakšen je vpliv pH-ja pri sintezi prevleke na njene lastnosti. Ravno tako smo sintetizirali tudi sol-gel prevleko z manjšo količino topila 1-butanola. Kot je razvidno iz Tabele 2, te variacije sinteznega postopka (primanjkljaj HNO₃, manjša količina topila) niso vodile do sistematičnih sprememb hidrofobnih lastnosti prevlek, ampak so bile spremembe lastnosti sporadične, tj. odvisne od konkretnega primera: sprememba je bila v nekaterih primerih ne-signifikantna, v drugih primerih pa se je hidrofobnost bodisi rahlo povečala bodisi rahlo zmanjšala.

Tabela 2: Povprečne vrednosti kontaktnih kotov s standardno deviacijo, ki ga izkazujejo sintetizirane sol-gel prevleke, nanešene na različne materiale, tj. tkanino, papir, aluminij, steklo, bel in moder trak. Gre za tri različne sol-gel prevleke (FsZr, SiO₂, in FsZr+SiO₂), katerim smo spreminjali tip in količino dodane funkcionalne skupine (perfluoro – C–F ali alkilne – C–H). Način nanosa sol-gela je označen za vsako prevleko posebej. Najvišji povprečni kontaktni koti za določen material so barvno poudarjeni.

Št. prevleke	Vrsta gela	Dodana funkcionalna skupina	tip nanosa	tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak	
1	FsZr	C–F	0,025 g	N	138 ± 3	110 ± 2	133 ± 4	80 ± 17	122 ± 1	114 ± 3
2			0,1 g	N	135 ± 1	119 ± 3	116 ± 15	113	124 ± 5	107 ± 4
3			0,1 g	Š	128 ± 4	119 ± 4	/	/	/	/
4			0,1 g – pribitek HNO ₃	N	/	129 ± 1	/	108 ± 3	124 ± 1	124 ± 3
5			0,1 g – pribitek HNO ₃	Š	141 ± 8	119 ± 1	129 ± 1	78 ± 4	114 ± 3	127 ± 1
6			0,1 g – primanklaj 1-BuOH (nesonificiran)	N	138 ± 4	103 ± 8	107 ± 3	/	124 ± 6	111 ± 3
7			0,2 g	N	140 ± 5	128 ± 1	/	/	120 ± 5	123 ± 1
8			0,2 g	Š	138 ± 2	126 ± 7	/	/	/	/
9			0,4 g	N	128 ± 5	126 ± 6	138 ± 2	129 ± 3	130 ± 4	134 ± 4
10			C–H	0,1 g	N	146 ± 7	100 ± 4	113 ± 5	99 ± 3	101 ± 4
11	0,2 g	N		137 ± 6	116 ± 3	111 ± 5	98 ± 5	100 ± 1	112 ± 9	
12	SiO ₂	C–F	0,114 g	Š	vpija kapljice	129 ± 7	132 ± 1	154 ± 2	vpija kapljice	vpija kapljice
13			0,139 g	Š	/	152 ± 2	132 ± 1	135 ± 1	vpija kapljice	vpija kapljice
14			0,695 g	Š	/	154 ± 1	141 ± 1	141 ± 1	vpija kapljice	vpija kapljice
15			C–H	0,052 g	Š	123 ± 0	136 ± 2	/	/	vpija kapljice
16	FsZr + SiO ₂	C–F	0,1 g CF za FeZr + 0,139 g CF za SiO ₂	N	144 ± 2	113 ± 14	125 ± 4	134 ± 3	/	/

LEGENDA:

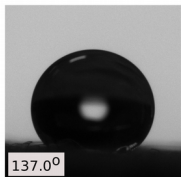
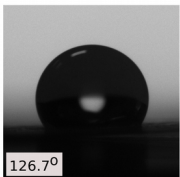
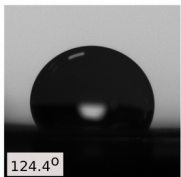
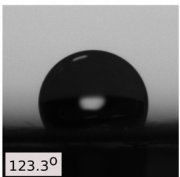
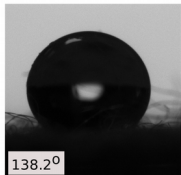
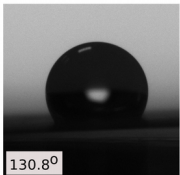
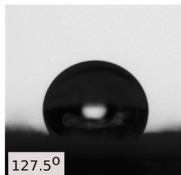
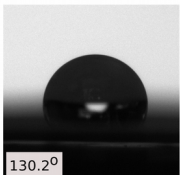
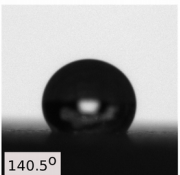
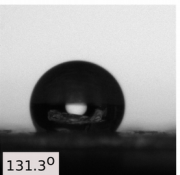
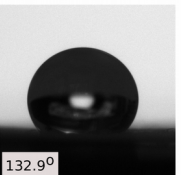
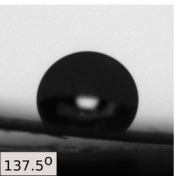
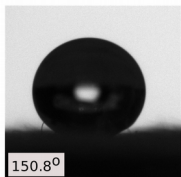
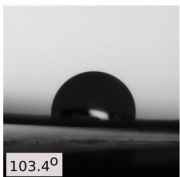
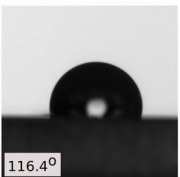
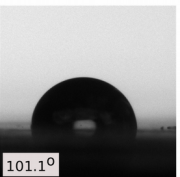
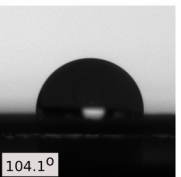
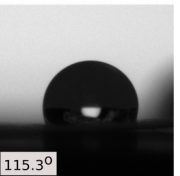
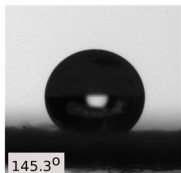
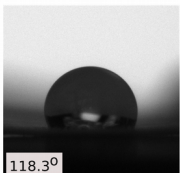
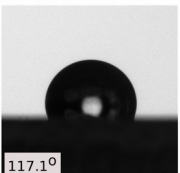
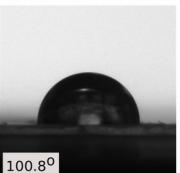
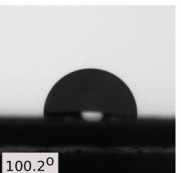
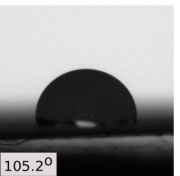
N	Nanos s potopitvijo
Š	Nanos z brizganjem
C–F	vsebujejo C–F verigo (FDTES)
C–H	vsebujejo C–H verigo (n-oktiltrimetoksisilan)
	največji kontaktni koti
/	ni meritve

Pri sol-gelu SiO₂ smo količino dodane C–F verige spreminjali od 0,114 g do 0,695 g, medtem ko smo C–H verigo dodali samo v količini 0,052 g. Ker je sintetizirana sol-gel prevleka SiO₂ izkazovala slabo adhezijo, vendar dobre (super)hidrofobne lastnosti na papirju, aluminiju in steklu, smo želeli njeno vezavo na površino materiala izboljšati. Zato smo sintetizirali prevleko, ki je kombinacija FsZr in SiO₂ sol-gelov, in sicer FsZr z 0,1 g C–F verige in SiO₂ z 0,139 g C–F verige glede na recepturni ekvivalent sol-gela. Nastali sol-gel smo poimenovali FsZr + SiO₂. V večini primerov sintetizirane prevleke izkazujejo hidrofobne lastnosti, nekatere so celo superhidrofobne. V primeru sol-gel prevlek na osnovi SiO₂ pa le-te izkazujejo hidrofilne lastnosti na belem in modrem traku (v enem primeru tudi na tkanini), saj kapljice vode te površine močijo tudi po nanosu prevleke.

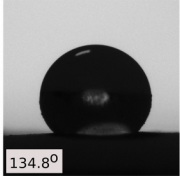
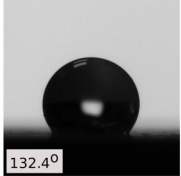
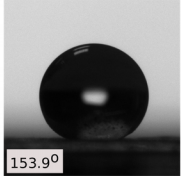
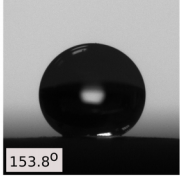
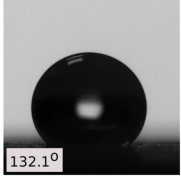
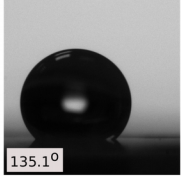
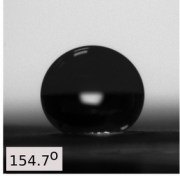
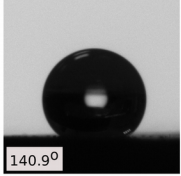
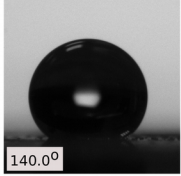
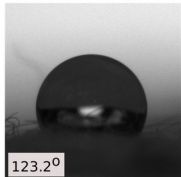
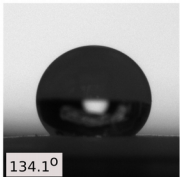
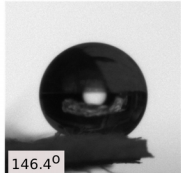
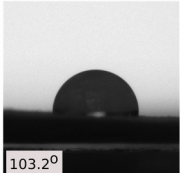
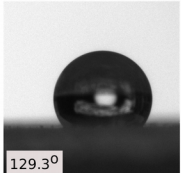
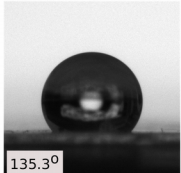
		tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak
FsZr	0,025g C-F, N	 141.2°	 110.1°	 133.7°	 90.8°	 123.0°	 115.7°
	0,1 g C-F, N	 137.7°	 123.7°	 128.3°	 120.0°	 128.7°	 107.0°
	0,1 g C-F, Š	 132.7°	 121.2°	X	X	X	X
	0,1 g C-F, N pribitek HNO ₃	X	 129.1°	X	 109.8°	 121.9°	 121.9°
	0,1 g C-F, S pribitek HNO ₃	 148.6°	 118.6°	 129.2°	 80.6°	 116.4°	 128.0°
	0,1 g C-F, N primanjkljaj 1-BuOH	 136.0°	 107.2°	 111.1°	X	 128.5°	 113.2°

Slika 22: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih FsZr sol-gel prevlekah, katerim so dodane 0,025 g ali 0,1 g C-F verige, nanešenih na tkanino, papir, aluminij, steklo, beli in modri trak bodisi z namakanjem (N) bodisi s špricanjem (Š). Izmerjeni kontaktni kot je naveden za vsako kapljico posebej (gre za kot, ki ga izkazuje prikazana kapljica in ne povprečen kot – ta je naveden v Tabeli 2).

Izbrane fotografije kapljic vode na vseh sintetiziranih prevlekah, nanešenih na različne materiale (tj. vsi primeri, ki so navedeni v Tabeli 2), so prikazane na Slikah 22–24. Sliki 22 in 23 prikazujeta kapljice vode in pripadajoče kontaktne kote na sintetiziranih FsZr sol-gel prevlekah, medtem ko Slika 24 prikazuje le-te na SiO₂ in FsZr + SiO₂ prevlekah. Fotografije izkazujejo, da imajo kapljice v primerih velikih kontaktnih kotov sferično obliko in je njihov kontakt s prevleko majhen, tj. ploščina dotika je majhna.

		tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak
FsZr	0,2 g C-F, N			X	X		
	0,2 g C-F, Š			X	X	X	X
	0,4 g C-F, N						
	0,1 g C-H, N						
	0,2 g C-H, N						

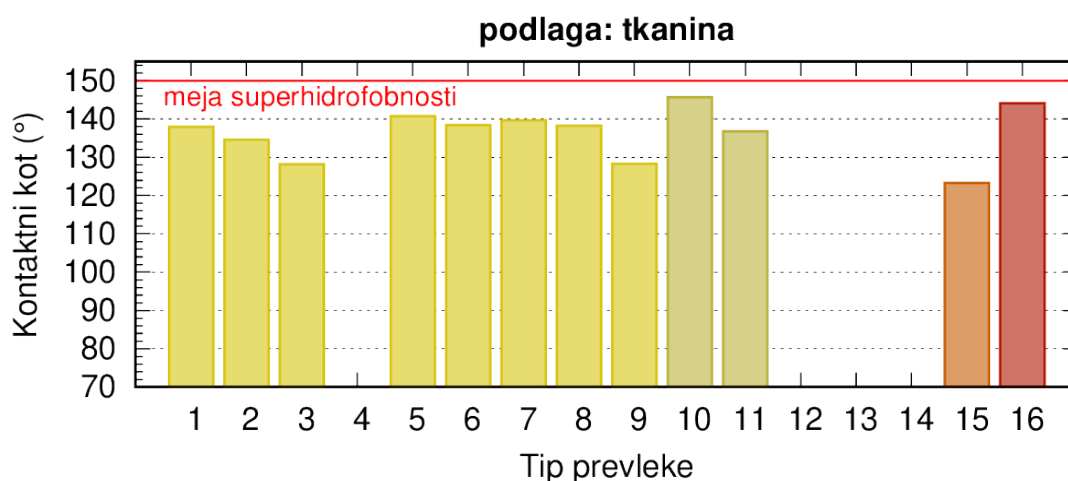
Slika 23: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih FsZr sol-gel prevlekah, ki so jim dodane C-F ali C-H verige v različnih količinah.

	tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak
SiO₂	0,114 g C-F, Š vpija kapljice	 134.8°	 132.4°	 153.9°	vpija kapljice	vpija kapljice
	0,139 g C-F, Š X	 153.8°	 132.1°	 135.1°	vpija kapljice	vpija kapljice
	0,695 g C-F, Š X	 154.7°	 140.9°	 140.0°	vpija kapljice	vpija kapljice
	0,052 g C-H, Š  123.2°	 134.1°	X	X	vpija kapljice	vpija kapljice
FsZr + SiO₂ 0,1 g za FsZr & 0,139 g za SiO ₂	 146.4°	 103.2°	 129.3°	 135.3°	X	X

Slika 24: Fotografije kapljic vode na sintetiziranih SiO₂ in FsZr+SiO₂ sol-gel prevlekah, ki so jim dodane C-F ali C-H verige v različnih količinah.

7.4.1 Tkanina

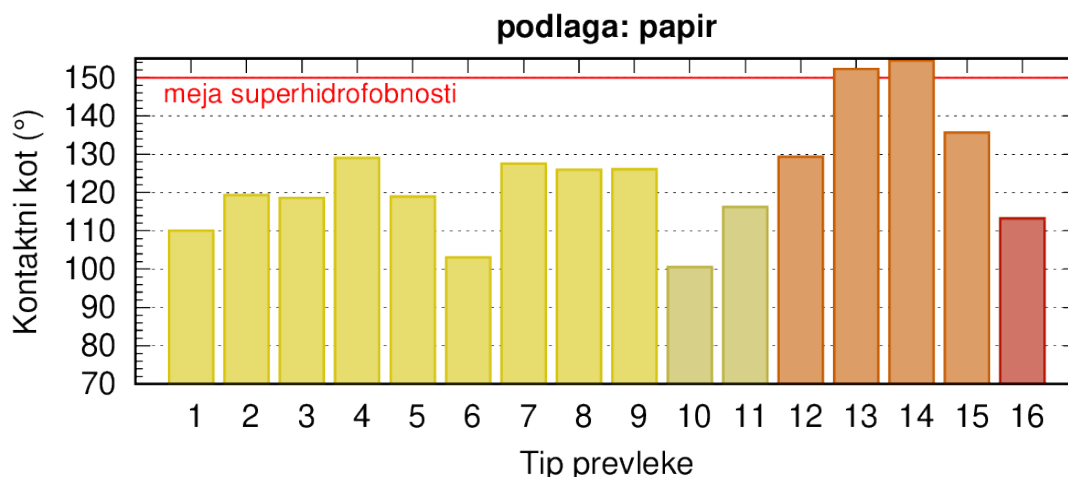
Pred nanosom sol-gelov je površina tkanine hidrofilna (kapljice vode površino močijo), po nanosu pa se hidrofobnost znatno poveča, saj so vse sintetizirane prevleke na tkanini izkazovale kontaktne kote večje od 120° , Slika 25 in Tabela 2. Največji kontaktni kot $146^\circ \pm 7$ smo izmerili na sol-gel prevleki FsZr z 0,1 g C–H verige. (Na drugih površinah se je ta sol dokaj slabo obnesel, saj so meritve kontaktnih kotov pokazale kote pod 115° , prav tako so se kapljice na tem sol-gelu pri merjenju drsnega kota obdržale na vseh preučevanih površinah, tako kot pri ostali večini.) Podobno hidrofobne lastnosti izkazuje tudi FsZr + SiO₂ (kontaktni kot $144^\circ \pm 2$). Izmed trinajstih testiranih sol-gelov na tkanini jih devet izkazuje kontaktne kote večje od 130° . Z izjemo prevleke SiO₂ z 0,114 g C–F verige, ki je izkazala hidrofilne lastnosti, so vse izboljšale hidrofobne lastnosti tkanine; le tri izmed njih imajo kote pod 130° (FsZr z 0,1 g C–F, nanos z brizganem; FsZr z 0,4 g C–F, nanos s potapljanjem; SiO₂ s 57,3 μ L, nanos z brizganjem).



Slika 25: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na tkanini. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2. Rdeča črta pri 150° prikazuje kontaktni kot, ki predstavlja mejo superhidrofobnosti.

7.4.2 Papir

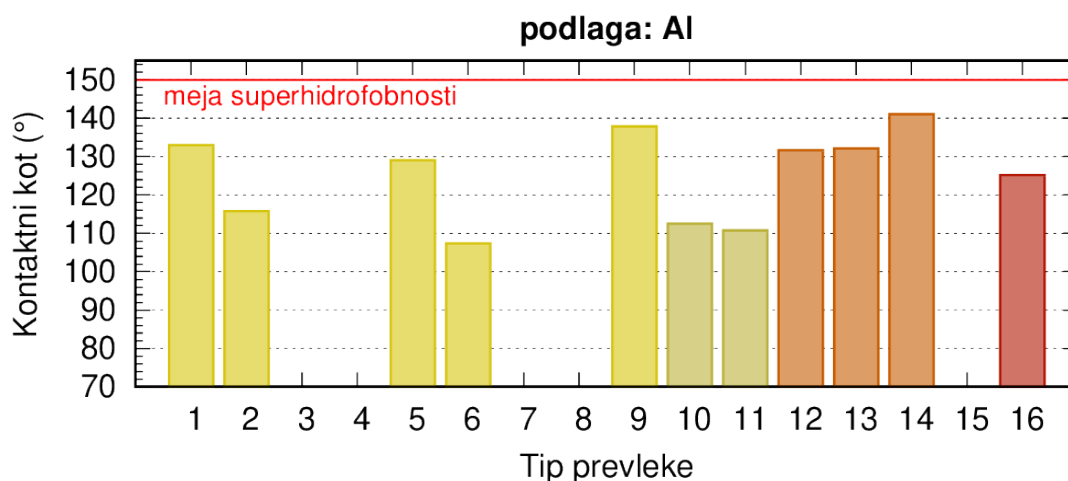
Pred nanosom sol-gelov na papir so kapljice vode njegovo površino močile. Po nanosu prevlek pa se njegove hidrofobne lastnosti povečajo, izmerjeni kontaktni koti presegajo 100° , Slika 26 in Tabela 2. V nekaterih primerih smo s sintetiziranimi prevlekami dosegli superhidrofobne lastnosti, tj. dosegli kontaktne kote večje od 150° . Take lastnosti sta izkazovali prevleki SiO₂ z 0,695 g C–F verige (155 ± 1) in z 0,139 g C–F verige ($152^\circ \pm 2$). Kontaktne kote nad 120° je izkazovalo še šest prevlek, štiri na bazi FsZr in dve na bazi SiO₂. Na ostalih osmih sol-gelih smo izmerili kontaktne kote med 100° in 120° .



Slika 26: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na papirju. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.

7.4.3 Aluminij

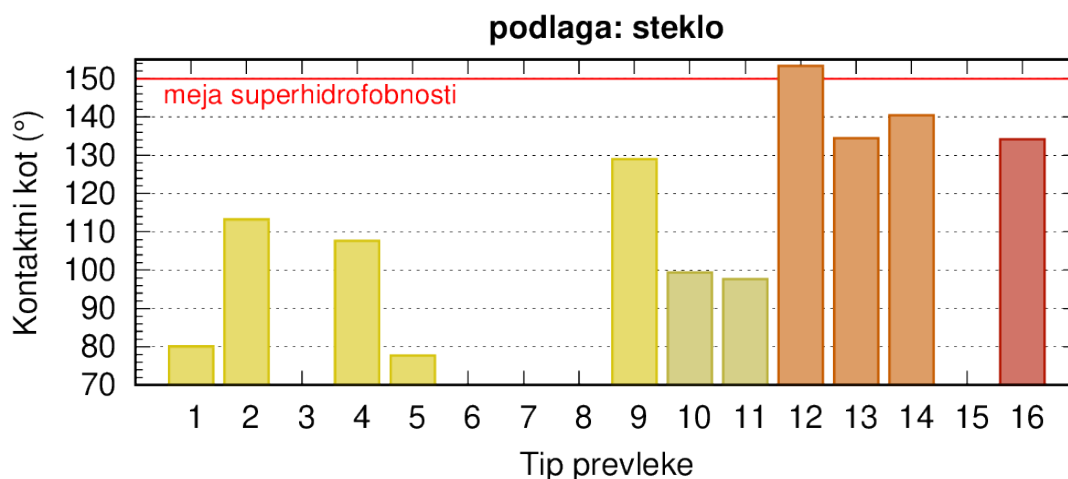
Aluminiju smo pred nanosom sol-gel prevlek izmerili kontaktni kot $46^\circ \pm 2$, po nanosu prevlek na njegovo površino pa je izkazoval kontaktne kote nad 100° (Slika 27 in Tabela 2). Meji superhidrofobnosti se je najbolj približala površina aluminija s prevleko SiO_2 z 0,695 g C-F verige, na kateri je izmerjen kontaktni kot meril $141^\circ \pm 1$. Kontaktne kote nad 130° smo izmerili še na štirih prevlekah, ostale prevleke na površini aluminija so imele kote pod to vrednostjo.



Slika 27: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki jih izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na aluminiju. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.

7.4.4 Steklo

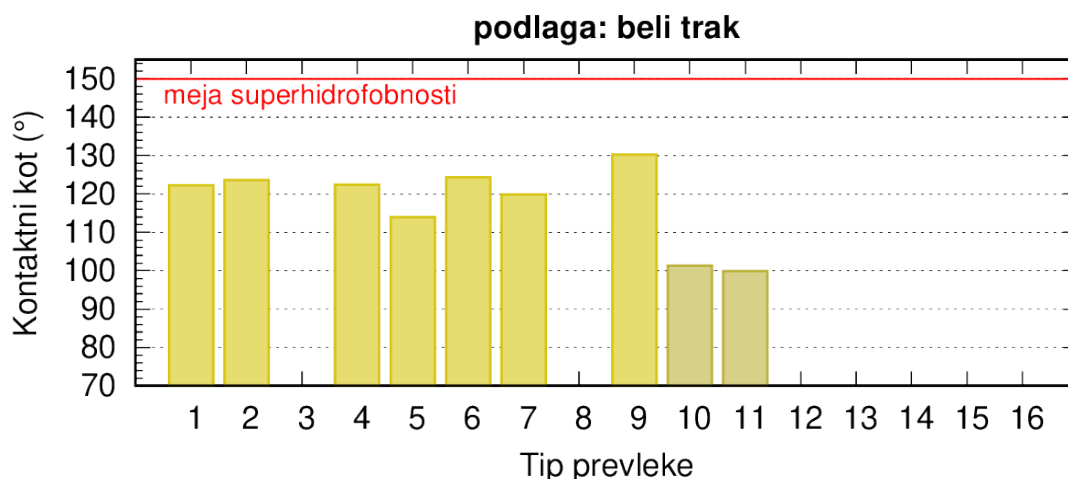
Pred nanosom sol-gelov na površino stekla, so se kapljice vode »razlile« in na njegovi površini tvorile film. Po nanosu prevlek postane površina stekla v veliki večini hidrofobna, Slika 28 in Tabela 2. V primeru sol-gela SiO_2 z 0,114 g C-F verige postane površina stekla superhidrofobna, saj izmerjen kontaktni kot meri $153^\circ \pm 2$. Štiri prevleke imajo kontaktne kote cca. 130° ali več. Dve od vseh sintetiziranih prevlek izkazujeta hidrofilne lastnosti (FsZr z 0,025 g C-F verige in FsZr z 0,1 g C-F verige s pribitkom HNO_3 – nanos z brizganjem), saj so izmerjeni kontaktni koti manjši od 90° ($80^\circ \pm 17$ in $78^\circ \pm 4$). Vse ostale prevleke zadostujejo definiciji hidrofobnosti.



Slika 28: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na steklu. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.

7.4.5 Beli trak

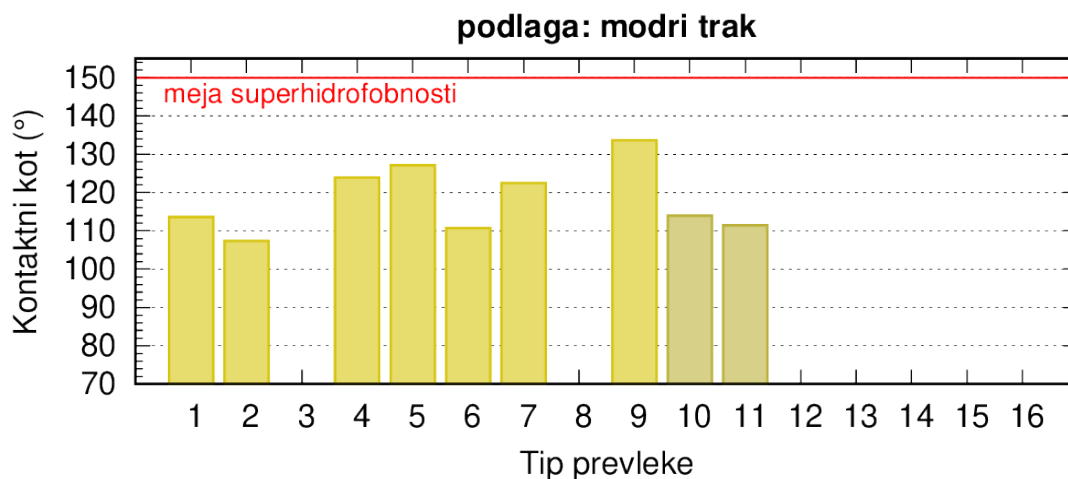
Pred nanosom sol-gelov je površina belega traku hidrofilna, po nanosu določenih sol-gelov pa se hidrofobne lastnosti površine povečajo. Vse sintetizirane prevleke na bazi FsZr so na belem traku izkazovale kontaktne kote cca. 100° ali več, Slika 29 in Tabela 2, za najboljšo sol-gel prevleko se je izkazal FsZr z 0,4 g C-F verige ($130^\circ \pm 4$). Prevleke na bazi SiO_2 pa so se na belem traku izkazale za zelo slabe, saj je površina tudi po nanosu le-teh obdržala hidrofilne lastnosti (kapljice vode so površino močile).



Slika 29: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na belem traku. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.

7.4.6 Modri trak

Podobne rezultate kot pri belem traku smo dobili tudi pri modrem traku. Površina modrega traku je pred nanosom prevlek hidrofilna, po nanosu FsZr prevlek pa se njene hidrofobne lastnosti izboljšajo (Slika 30 in Tabela 2). Največji kontaktni kot smo izmerili pri prevleki FsZr z 0,4 g C-F verige ($134^\circ \pm 4$), ostale FsZr prevleke so imele kontaktne kote nad 100° . Pri prevlekah na osnovi SiO_2 se hidrofilne lastnosti modrega traku obdržijo.



Slika 30: Primerjava povprečnih kontaktnih kotov, ki ga izkazujejo različne sintetizirane sol-gel prevleke na modrem traku. Za identifikacijo prevleke glej tip prevleke v Tabeli 2.

7.5 Vpliv ponovnega nanosa

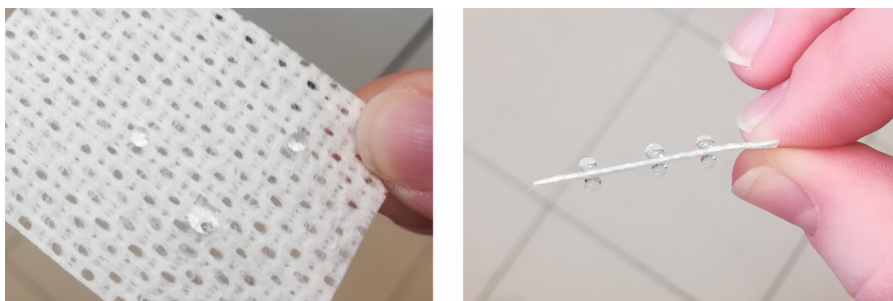
Z namenom ugotoviti kako bi dvojni nanos sol-gela vplival na hidrofobne lastnosti dane površine, smo na površino materiala z že enkrat nanešenim sol-gelom ponovno nanесли enako prevleko (FsZr z 0,1 g C-F verige) in pripravljenim površinam izmerili kontaktne kote. Rezultati so zbrani v Tabeli 3, iz katere je razvidno, da ponovni nanos prevleke hidrofobnih lastnosti ni bistveno spremenil ali pa jih je v nekaterih primerih celo poslabšal, zato smo tehniko ponovnega nanosa opustili.

Tabela 3: Vpliv ponovnega nanosa sol-gel prevleke FsZr z 0,1 g C-F verige na velikost povprečnih kontaktnih kotov, tj. primerjava med enojnim in dvojn timer nanosom.

Vrsta gela	Dodana funkcionalna skupina	tip nanosa	tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak	
FsZr	C-F	0,1 g	N	135 ± 1	119 ± 3	115 ± 15	113	124 ± 5	107 ± 4
		0,1 g ponovni nanos	N	134 ± 12	96 ± 7	113 ± 4	92 ± 4	110 ± 7	113 ± 4

7.6 Drсни koti

Sintetiziranim sol-gel prevlekam na izbranih površinah smo izmerili tudi drsne kote. Rezultati povprečnih drsni kotov z izračunano standardno deviacijo so zbrani v Tabeli 4, iz katere je razvidno, da samo štiri prevleke na določenem materialu izkazujejo drsni kot manjši od 50°. Najmanjši drsni kot smo izmerili na papirju s sol-gelom SiO₂ z 0,695 g C-F verige (14° ± 1). Poleg papirja so kapljice vode zdrsele s površine tudi na tkanini (sol-gel FsZr z 0,2 g C-F verige – namakan) in aluminiju (sol-gel SiO₂ z 0,695 g C-F verige). Na vseh ostalih hidrofobnih površinah, so kapljice vode ostale na površini (primer na Sliki 31).



Slika 31: Kapljice vode ostanejo na površini tkanine s prevleko FsZr.


Ker se je kapljica na površini obdržala tudi pri kotu 90°, sklepamo, da je (super)hidrofobnost dosežena s pomočjo Wenzlovega efekta hrapavosti površine, Slika 4b. V tem primeru kapljica ostane na površini zaradi trenja med vodo in nano-hrapavo površino prevleke (tj. voda zalije vse nanovdolbine). V nasprotju z Wenzlovim efektom bi ujeti zrak v nanovdolbinah pri Cassie-Baxterjevem efektom Slika 4c bistveno zmanjšal trenje med vodo in površino prevleke, zato

bi kapljica zdrsela s površine. Na podlagi tega argumenta lahko sklepamo, da je v primeru zgoraj omenjenih prevlek z nizkim kotom zdrsa hidrofobnost verjetno posledica Cassie–Baxterjevega efekta.

Tabela 4: Povprečni drsni koti s standardno deviacijo, ki ga izkazujejo sintetizirane sol-gel prevleke na različnih materialih, tj. tkanine, papirja, aluminija, stekla, belega in modrega traka. Najmanjši povprečni drsni koti za določen material so barvno poudarjeni. Na večini prevlek kapljice ne zdrsijo s površine.

Vrsta gela	Dodana funkcionalna skupina		tip nanosa	tkanina	papir	Al	steklo	beli trak	modri trak
FsZr	C–F	0,025 g	N	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane
		0,1 g	N	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane
		0,1 g	Š	ostane	ostane	/	/	/	/
		0,1 g – pribitek HNO ₃	N	/	ostane	/	ostane	ostane	ostane
		0,1 g – pribitek HNO ₃	Š	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane
		0,1 g – primanklaj 1-BuOH (nesonificiran)	N	ostane	ostane	ostane	/	ostane	ostane
		0,2 g	N	47° ± 3	ostane	/	/	ostane	ostane
		0,2 g	Š	ostane	ostane	/	/	/	/
		0,4 g	N	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane
		C–H	0,1 g	N	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane
0,2 g	N		ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	ostane	
SiO ₂	C–F	0,114 g	Š	vpija kapljice	/	/	/	vpija kapljice	vpija kapljice
		0,139 g	Š	/	18° ± 2	ostane	ostane	vpija kapljice	vpija kapljice
	C–F	0,695 g	Š	/	14° ± 1	39° ± 3	ostane	vpija kapljice	vpija kapljice
	C–H	0,052 g	Š	ostane	ostane	/	/	vpija kapljice	vpija kapljice
FsZr + SiO ₂	C–F	0,1 g CF za FeZr + 0,139 g CF za SiO ₂	N	ostane	ostane	ostane	ostane	/	/

LEGENDA:

	najmanjši drsni koti
/	ni meritve
ostane	kapljica ostane na površini

8 ZAKLJUČEK

Namen raziskovalne naloge je bil sintetizirati superhidrofobne prevleke, ki po nanosu povečajo hidrofobnost površine. Sintetizirali smo jih po sol-gel postopku iz alkil- in perfluoroalkil-silanskih in cirkonijevih alkoksidov. Potek sinteze smo spremljali z *in-situ* infrardečo spektroskopijo. Mikroskopsko sestavo prevlek pa smo analizirali z elektronskim vrstičnim mikroskopom. Prevleke smo nanесли in testirali na različnih materialih, tj. tkanini, steklu, papirju in aluminiju. Vsi ti so pred nanosom prevleke hidrofilni, papir in tkanina pa vodo celo vpijata. Po nanosu prevleke se hidrofobnost znatno poveča, saj smo izmerili kontaktne kote preko 140° na vseh preučevanih površinah. Nekatere sintetizirane prevleke so celo superhidrofobne, saj izkazujejo kontaktne kote večje od 150° .

Ta cilj smo dosegli z optimizacijo sinteznega postopka, v okviru katerega smo spreminjali različne parametre, tj. tip izhodnih spojin za sintezo sol-gelov, količino in tip dodane verige (bodisi alkilna C–H bodisi perfluoro C–F veriga), pH, količino topila in način nanosa prevlek na površino.

Prevleke z vsebnostjo perfluoro spojin so znane po svojih dobrih superhidrofobnih lastnostih, vendar so te prevleke zelo drage. V okviru raziskovalne naloge pa smo uspeli za tkanino sintetizirati prevleko, ki izkazuje odlične hidrofobne lastnosti s kontaktnim kotom 145° , na osnovi bistveno cenejših alkilnih spojin. Ta prevleka je torej cenovno dostopnejša od tistih, ki vsebujejo perfluoro spojine in ima realen praktičen potencial za številne aplikacije, saj ima površina s takšnimi lastnostnimi sposobnost samočiščenja.

S tem smo izpolnili vse zastavljene cilje in potrdili hipoteze. Seveda pa so to prvi koraki optimizacije, katere je potrebno nadgraditi še z drugimi površinskimi tehnikami in preveriti učinkovitost skladno s standardnimi testi. Še vedno pa ostaja vprašanje, kako izboljšati adhezijo in dolgoročno stabilnost po večkratnem čiščenju površine.

9 LITERATURA

- [1] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*. 161 (2010) 124–138. doi:10.1016/j.cis.2009.11.001.
- [2] Q.-Y. Cheng, X.-P. An, Y.-D. Li, C.-L. Huang, J.-B. Zeng, Sustainable and Biodegradable Superhydrophobic Coating from Epoxidized Soybean Oil and ZnO Nanoparticles on Cellulosic Substrates for Efficient Oil/Water Separation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 11440–11450. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02549.
- [3] S.M. D’Addio, A.A. Bukari, M. Dawoud, H. Bunjes, C. Rinaldi, R.K. Prud’homme, Determining drug release rates of hydrophobic compounds from nanocarriers, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 374 (2016). doi:10.1098/rsta.2015.0128.
- [4] S.S. Latthe, A.B. Gurav, C.S. Maruti, R.S. Vhatkar, Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 02 (2012) 76. doi:10.4236/jseamat.2012.22014.
- [5] R.A. Bahgat, A.M. Abdullah, N.A. Alnuaimi, Recent advances in corrosion resistant superhydrophobic coatings, *Corrosion Reviews*. 0 (2017). doi:10.1515/correv-2017-0012.
- [6] Teisala Hannu, Tuominen Mikko, Kuusipalo Jurkka, Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications, *Advanced Materials Interfaces*. 1 (2014) 1300026. doi:10.1002/admi.201300026.
- [7] S. Alexander, J. Eastoe, A.M. Lord, F. Guittard, A.R. Barron, Branched Hydrocarbon Low Surface Energy Materials for Superhydrophobic Nanoparticle Derived Surfaces, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 (2016) 660–666. doi:10.1021/acsami.5b09784.
- [8] C. Zeng, H. Wang, H. Zhou, T. Lin, Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from an SU-8 derived surface coating, *RSC Adv*. 5 (2015) 61044–61050. doi:10.1039/C5RA08040A.
- [9] L. Feng, Z. Yan, X. Qiang, Y. Liu, Y. Wang, Facile formation of superhydrophobic aluminum alloy surface and corrosion-resistant behavior, *Appl. Phys. A*. 122 (2016) 165. doi:10.1007/s00339-016-9700-z.
- [10] I. Das, G. De, Zirconia based superhydrophobic coatings on cotton fabrics exhibiting excellent durability for versatile use, *Scientific Reports*. 5 (2015) 18503. doi:10.1038/srep18503.
- [11] D.J. Kang, B.-S. Bae, Synthesis and characterization of sol–gel derived highly condensed fluorinated methacryl silica and silica–zirconia hybrid materials, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 354 (2008) 4975–4980. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.018.
- [12] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 323 (2008) 73–82. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.09.032.

- [13] J. Wen, G.L. Wilkes, Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667–1681. doi:10.1021/cm9601143.
- [14] D. Balgude, A. Sabnis, Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys, *J Sol-Gel Sci Technol.* 64 (2012) 124–134. doi:10.1007/s10971-012-2838-z.
- [15] VOC Solvents Emissions Directive - Environment - European Commission, (n.d.). <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/legislation.htm> (accessed November 7, 2017).
- [16] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Coatings for Corrosion Resistance, *MRS Online Proceedings Library.* 576 (1999) null-null. doi:10.1557/PROC-576-293.
- [17] A.S.H. Makhlof, ed., *Handbook of smart coatings for materials protection*, Woodhead Publishing Ltd, 2014.
- [18] G.I. Spijksma, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, V.G. Kessler, Stabilization and destabilization of zirconium propoxide precursors by acetylacetone, *Chemical Communications.* (2004) 1874. doi:10.1039/b406012a.
- [19] Fourier-transform infrared spectroscopy, Wikipedia. (2018). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fourier-transform_infrared_spectroscopy&oldid=830086573 (accessed March 29, 2018).
- [20] J. Koller, *Struktura atomov in molekul: Molekule, osnove spektroskopije : visokošolski učbenik*, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2000.
- [21] P. Rodič, J. Iskra, I. Milošev, Study of a sol-gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ¹H NMR methods, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 396–397 (2014) 25–35. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.013.
- [22] P. Rodič, J. Iskra, I. Milošev, A hybrid organic-inorganic sol-gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison's solution, *J Sol-Gel Sci Technol.* 70 (2014) 90–103. doi:10.1007/s10971-014-3278-8.

Priloga

Laboratorijska vaja

KAJ JE SUPERHIDROFOBNOST?

NAMEN VAJE:

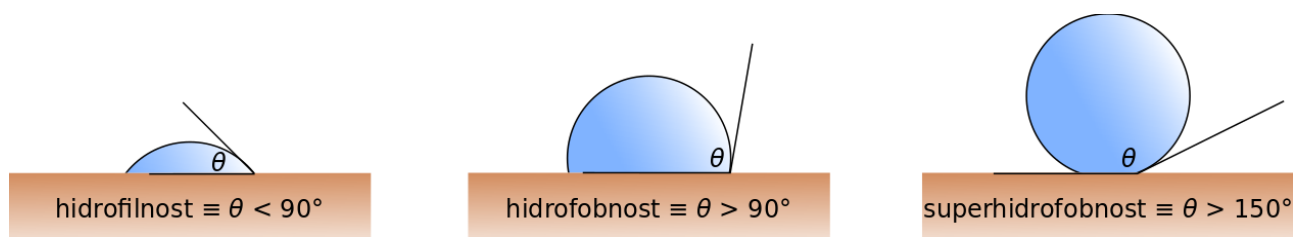
Z laboratorijsko vajo želimo raziskati področje superhidrofobnosti z interdisciplinarnim pristopom reševanja problematike. Pri vaji združimo znanja kemije, matematike, fizike in biologije.

UVOD in OPIS PODROČJA:

Superhidrofobnost je pojav, pri katerem kapljice vode zavzamejo obliko kroglice, pri čemer je kontaktni kot $> 150^\circ$ in drsni kot manjši od 10° . Kapljica se površine ne oprime, ampak se od podlage odbije oziroma se z nje odkotali.

Do pojava superhidrofobnosti pride zaradi t.i. površinske napetosti, ki nastane zaradi manj medmolekulskih vezi na površini v primerjavi z notranjostjo. Zato pride do pojava površinske napetosti. Oblika kapljice na površini je odvisna od razmerja med tremi površinskimi napetostmi: 1) površinska napetost med tekočino in zrakom - γ_{LG} , 2) površinska napetost med trdnino in tekočino - γ_{SL} in 3) površinska napetost med trdnino in zrakom - γ_{SG} . Pri tem voda na površini lahko na površini trdnine a) tvori film (polno močenje), b) zavzame obliko polkrogle oz. delne krogle (delno močenje) ali c) tvori obliko skoraj popolne sfere.

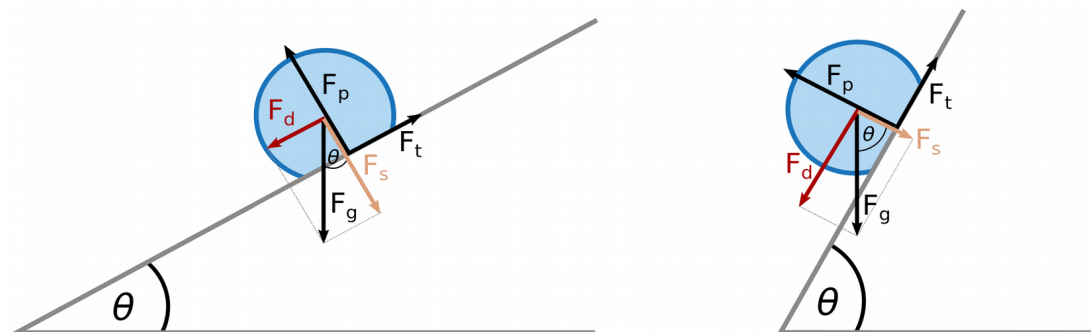
Če bo kapljica na površini trdnine tvorila film ali pa izkazovala kontaktni kot manjši od 90° , ima površina **hidrofilne lastnosti**. Če pa bo imela kapljica kontaktni kot večji od 90° , ima površina **hidrofobne lastnosti**. Na površini trdnine s **superhidrofobnimi lastnostmi** bo kapljica tvorila kontaktni kot večji od 150° (Slika 32). Poleg kontaktnega kota je pri vrednotenju hidrofobnih lastnosti pomemben tudi kot zdrs (tj. nagibni kot, pri katerem kapljica zdrsne s površine, Slika 33).



Slika 32: Shematična ponazoritev hidrofiličnih, hidrofobnih in superhidrofobnih površin.

V večini primerov v naravi zavzame voda na površini obliko »polovične sfere« ali tvori film. Najdemo pa tudi površine s superhidrofobnimi lastnostmi. Rastline, pri katerih zasledimo superhidrofobnost, so listi rastline svetega lotusa, zato je hidrofobnost poznana tudi pod imenom lotusov efekt. Na listih rastline se kapljice vode ne razlijejo, temveč se z njih odkotalijo. Pri tem pa se kapljice navzamejo prahu in drugih delcev, jih odnesejo s seboj in s tem očistijo površino lotusovega lista. Listi rastlin dosežejo superhidrofobne lastnosti s hrapavostjo in voskasto površino, saj voski (ogljikovodiki z dolgo C–C verigo) tvorijo hidrofobno površino, v kombinaciji s hrapavostjo pa površina postane superhidrofobna.

V zadnjem desetletju se je zanimanje za razvoj superhidrofobnih površin povečalo, saj imajo takšne površine številne zanimive in nenavadne lastnosti. Hidrofobne prevleke se uporabljajo za izboljšanje zaščite površine, saj poleg čiščenja omogočajo tudi nekatere druge lastnosti, kot je izboljšanje korozijske zaščite. Zelo zanimive pa postajajo tudi v kemični in farmacevtski industriji saj celuloza oz. filtrirni papir s superhidrofobnimi lastnostmi omogoča preprosto ločevanje topil glede na polarnost.



Slika 33: Sile, ki delujejo na kapljico pri naklonu α . Z večanjem naklona α se večja tudi dinamična komponenta.

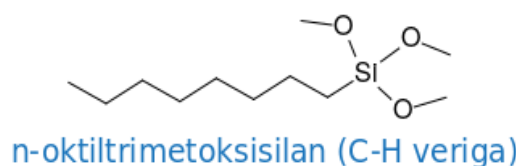
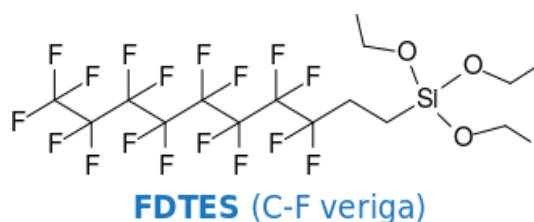
POTEK DELA:

Oglej si filmček o superhidrofobnosti in reši spodnje naloge.

NALOGE:

1. Definiraj kaj je superhidrofobnost in kje jo srečamo v naravi?
2. Kaj je površinska napetost in zakaj pride do nje?
3. Kakšen je učinek površinske napetosti?
4. Zakaj kapljice vode v naravi največkrat ne srečujemo v obliki sfere?

5. Kako oz. s pomočjo česa dosežejo rastline superhidrofobnost?
6. Katere živali in rastline izkoriščajo učinek odboja vode?
7. Zakaj so postale superhidrofobne prevleke v zadnjem času zelo zanimive za številne aplikacije v industriji?
8. Kotaljenje kapljic po superhidrofobni površini povzroči samočiščenje površine. Zakaj pride do takšnega učinka?
9. Princip drsnih kotov lahko razložimo s pomočjo sil na klancu (za pomoč glej Sliko 33). Razloži, kaj se dogaja s kapljico pri spreminjanju naklona površine materiala.
10. Izračunaj silo trenja, ki deluje na 2 mL kapljico, če ta zdrsne s površine materiala pri kotu $\alpha = 20^\circ$.
11. Kaj so polarna topila? Razvrsti topila po polarnosti od najbolj k najmanj polarnim: aceton, 1-butanol, voda, kloroform
12. Za pripravo prevleke FsZr smo potrebovali 9,4 g cirkonijevega tetrapropoksida (CTP, molekulska formula $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$). Koliko gramov acetilacetona (AcAc, molekulska formula $CH_3COCH_2COCH_3$) smo dodali, če smo pri pripravi upoštevali razmerje ZTP:AcAc = 2:1? Molska masa ZTP-ja je 327,57 g/mol, molska masa AcAc-ja pa 100,12 g/mol.
13. Izračunaj molsko maso FDTES-ja in n-oktiltrimetoksisilana s pomočjo Slike 34. Izračunaj še masni delež silicija v obeh spojinah.



Slika 34: Molekulski formuli FDTES-ja in n-metiltrimetoksisilana.

14. *Pri vrednotenju (super)hidrofobnih površin upoštevamo kontaktne in drsne kote. Meritve ponovimo vsaj trikrat. Za rezultat vzamemo povprečno vrednost (\bar{x}) skupaj z izračunano standardno deviacijo (σ), ki sta definirani kot:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} (x_1 + \dots + x_N) \quad \text{in} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

Na površini materiala smo izmerili naslednje kontaktne kote: 152,1°; 152,4°; 152,6°; 151,2° in 151,8°. Izračunaj povprečno vrednost kontaktnih kotov in njihovo standardno deviacijo.

15. *Kontaktne kot na gladki, ravni površini opisuje Youngov model superhidrofobnosti, ki predpostavlja enačbo $\cos\theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$. Pri hrapavi površini pride v poštev Wenzlov ali Cassie-Baxterjev opis. Wenzlovo enačbo lahko izpeljemo s pomočjo Youngove, pri kateri pa moramo upoštevati faktor hrapavosti površine r . S preureditvijo enačbe dobimo $\cos\theta_W = r \cos\theta_Y$, pri čemer je θ_W Wenzelov in θ_Y Youngov kot. S pomočjo enačbe pokaži, pri katerem kotu faktor hrapavosti ne vpliva na velikost kontaktnega kota kapljice na površini materiala.
16. *Izmerjen kontaktni kot kapljice meri 120°. Razmerje med γ_{SG} in γ_{SL} je enako 1 : 2. Kolikšno je razmerje $\gamma_{SG} : \gamma_{LG}$? Pomagaj si z Youngovo enačbo: $\cos\theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$.