

PŘÍPRAVA NENAMRZAJÍCÍCH POVRCHŮ

HAZEM IDRISSE^a, ZDEŇKA KOLSKÁ^b, OLEKSIY LYUTAKOV^a a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha,

^b Ústecké materiálové centrum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, Pasteurova 15, 400 96 Ústí nad Labem

vaclav.svorcik@vscht.cz

Došlo 24.6.21, přijato 15.7.21.

Klíčová slova: materiály, povrchová modifikace, mrazuodolnost, hydrofobicitu

Obsah

1. Úvod
2. Vliv povrchu na jeho mrazuodolnost a hydrofobicitu
3. Chemická modifikace
4. Charakterizace a funkčnost mrazuodolného povrchu
5. Závěr

1. Úvod

Chování materiálů a jejich povrchů při poklesu teploty okolí pod 0 °C a jejich nežádoucí namrzání je jednou z výzev, kterým čelí v současnosti vývoj materiálů. Přitom tvorba námrazy přímo ovlivňuje použitelnost materiálů za „nízkých“ teplot a může vést k tomu, že se mohou, i přes další zajímavé vlastnosti, stát pro některé aplikace „nepoužitelné“.

Proto se studují různé povrchové úpravy materiálů s cílem připravit a zajistit nemrznoucí vlastnosti povrchů materiálů, což by významně zlepšilo možnost použití těchto materiálů zejména ve vysoce náročných prostředích a aplikacích, např. v těžkém průmyslu, leteckém průmyslu či v oblasti biomateriálů. Tím by došlo ke zlepšení jejich použitelnosti, a tak by se předcházelo rizikům nehod nebo poruch. Modifikace povrchových vlastností materiálů^{1–3} by mohla potenciálně zachraňovat i lidské životy^{4–7}.

Bylo navrženo mnoho metod ke zlepšení povrchových vlastností, včetně fyzikálních přístupů, chemických úprav, překrytí materiálů různými povlaky atd. V této práci budeme diskutovat některé možné způsoby a postupy, které byly vyvinuty k dosažení mrazuodolných a hydrofobních povrchů materiálů.

2. Vliv povrchu na jeho mrazuodolnost a hydrofobicitu

Mikrostruktura povrchu hraje důležitou roli při interakcích mezi povrchem materiálu a vodou. Jak bylo ukázáno dříve, „příznivá“ mikrostruktura povrchu je např. taková, která má vysokou drsnost v měřítku řádově mikrometrů. Ta vykazuje nízkou povrchovou energii a jedná se tedy o hydrofobní povrch. Povrchová energie takového povrchu bývá popsána pomocí modelu Cassieho-Baxtera⁸. Podle tohoto modelu je povrch s vysokou drsností schopen zachytit vzduch uvnitř své struktury a vytvořit vzduchové kapsy, které zabrání tomu, aby voda vyplňovala texturu povrchu. Úhel smáčení (kontaktní úhel) je tak větší než u povrchu, který drsnost nevykazuje. Tento povrch může vykazovat vlastnosti, které nacházíme v přírodě, např. na květech lotosu nebo na nohou hmyzu⁸.

Nízká smáčivost povrchu materiálu, která byla dosažena fyzikální a/nebo chemickou modifikací, může způso-



Obr. 1. Schematické znázornění přípravy vrstvy na povrchu materiálu a následného provedení chemické modifikace povrchu pomocí ADT-C₈F₁₇ podle^{9,13}. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chem. Listy).

bovat i mrazuodolnost povrchu materiálu – tedy ochranu povrchu materiálu před tvorbou souvislé vrstvy ledu.

Výše uvedené vlastnosti povrchu lze dosáhnout některými postupy, např. fyzikálním působením (plazmatu, laseru, ...), depozicí nanostruktur na povrch materiálu, leptáním^{9,10} a následnou chemickou modifikací povrchu. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) jsme pak schopni prokázat strukturovaný povrch, který vykazuje „údolí“ a „kopce“, což vede k dramatickému nárůstu drsnosti a díky následnému roubování, zejména nepolárních chemických látek, dochází k nárůstu hydrofobicity a tedy snížení smáčivosti povrchu (schematicky naznačeno na obr. 1).

Bylo ukázáno (obr. 2), že např. po depozici uhlíkové vrstvy na fólie polymerů (např. PMMA, PLLA nebo PET), dochází k výraznému nárůstu kontaktního úhlu pro vodu (na hodnotu 152°, obr. 2A) v porovnání se vzorkem před touto depozicí (110° nebo 117°, obr. 2B, C). Leptání povrchů lze také kombinovat s hydrotermálním zpracováním, jak bylo navrženo dříve^{11,12} při konstrukci tzv. superhydrofobního povrchu s hierarchickými strukturami mikrobloků a nano-„vlásů“. Tento postup vedl k výraznému nárůstu hodnoty kontaktního úhlu pro vodu na povrchu materiálu (na hodnotu 150°).

Vysoké hodnoty drsnosti povrchu lze dosáhnout i deponováním vrstvy o různém chemickém složení na materiál, např. je studován „méně“ reaktivní substrát (např. sklo nebo polymery). Jednou z vhodných metod je depozice vrstev na bázi uhlíku na polymerní podložky, neboť je to dostupná levná a rychlá metoda s významnými pozitivními výsledky¹³. Uhlíkovou vrstvou deponovaný povrch¹³ vykazoval vysokou drsnost a významně hydrofobní chování s kontaktním úhlem vody kolem 152°.

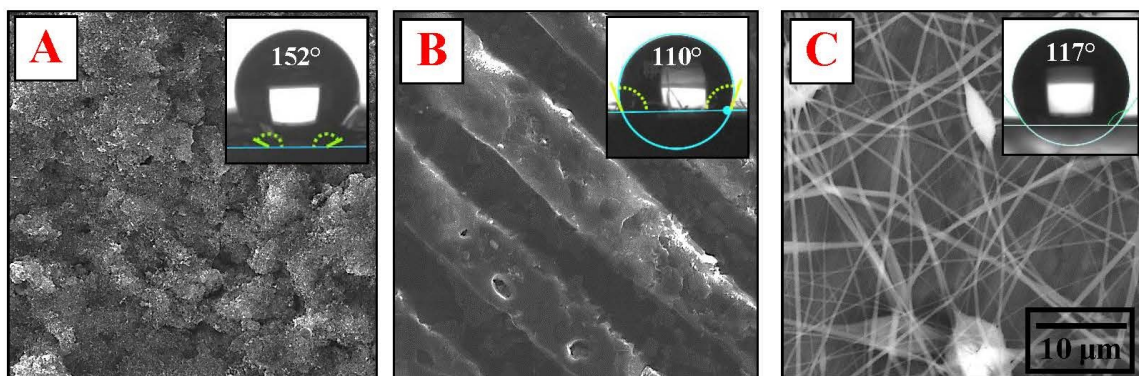
Byly také publikovány postupy, kdy je možné aplikovat i multifunkční vrstvy s dalšími technikami. Takovými postupy je pak možné upravit i další vlastnosti povrchu materiálu, např. elektrické vlastnosti v případě piezoreaktivních materiálů (např. vlákna PVDF/PMMA)¹⁴. Tento postup taktéž vyvolal změnu interakce povrchu substrátu

s vodou při zachování původní aktivity na vnější podněty (např. na UV záření). Podobný princip pokrytí materiálů byl použit pro zlepšení jejich aktivní a pasivní reakce na prostředí, např. opláštění budov nebo pokrytí kapoty automobilů pro jejich aktivní/pasivní ochlazování^{15,16}.

3. Chemická modifikace povrchů

Chemická modifikace povrchů materiálů představuje další metodu pro zlepšení jejich mrazu-odolných/hydrofobních vlastností. Principem chemických modifikací je naroubování hydrofobních skupin, tedy zejména nepolárních látek, na povrch materiálu. Modifikovaný (roubovaný) povrch poté vykazuje vyšší hydrofobicitu (nižší smáčivost) v porovnání s povrchem nemodifikovaným.

V současnosti se studují zejména dva postupy modifikace: (i) roubování sloučenin obsahujících fluor^{17–20}, např. diazoniové soli, (heptadekafluoroktyl)benzediazonium tosylát, ADT-C₈F₁₇ nebo (ii) sloučenin bez fluoru, kdy se tzv. „zelenými technikami“ potahují povrchy substrátů, např. methylfenylsilikonovou pryskyřicí, nanočásticemi SiO₂ nebo polyolefiny^{21–23}. Modifikace pomocí sloučenin obsahujících fluor je jednodušší, protože je lze snadno roubovat na různé materiály a výsledky jsou dobře detekovatelné klasickými analytickými metodami (např. IR spektroskopie, SEM-EDX mikroskopie). Roubování fluorovými sloučeninami se může provádět i po předchozím leptání povrchu materiálu nebo i po depozici povrchové vrstvy na podložku. Např. diazoniová sůl obsahující ADT-C₈F₁₇ byla použita k úpravě povrchů materiálu v kombinaci s jeho povrchovým leptáním^{9,13,14} nebo na povrch byly deponovány různé vrstvy^{9,13,14} (viz obr. 1). Tímto postupem byl připraven povrch, který vykazuje superhydrofobní vlastnosti. Kontaktní úhel vody dosahuje hodnoty až 167° pro deponované vzorky, 154° pro leptané vzorky a 155° pro vzorky skla a kovu s plněnými vlákny na povrchu (viz obr. 3). Úspěšné roubování bylo prokázáno FTIR spektroskopii (obr. 3). Sig-

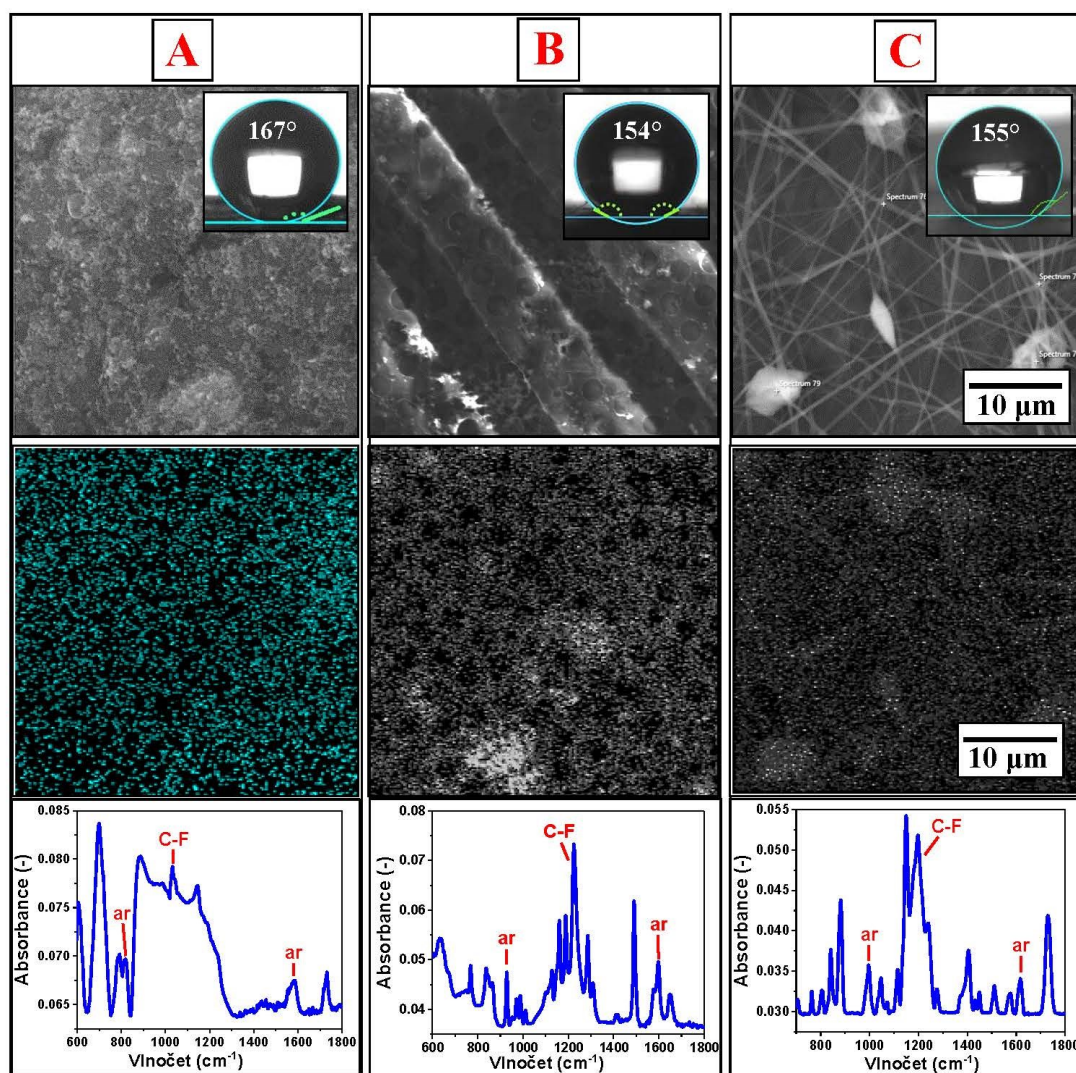


Obr. 2. Morfologie povrchu sledovaná SEM mikroskopií a smáčivost povrchu (kontaktní úhel) měřená goniometrem (obrázky ve výšeči) pro uhlíkovou vrstvou deponovanou na PMMA (A); PEEK/C kompozit (B) a vlákna PVDF/PMMA deponovaná na sklo (C). (Barevná verze obrázky je dostupná na webových stránkách časopisu Chem. Listy).

nál aromatických jader byl detekován na povrchu modifikovaných vzorků v oblasti 750–1000 a 1500–1600 cm^{-1} a vazba C–F byla detekována v rozmezí 1000–1300 cm^{-1} (cit.²⁴). Dále byla metodou SEM-EDX studována distribuce fluoru na povrchu modifikovaných vzorků (obr. 3). SEM-EDX prokázala přítomnost atomů fluoru a pokles množství dusíku, což dokládá, že při roubování došlo k navázání sloučenin obsahujících fluor na povrch podložky²⁵.

4. Charakterizace a funkčnost mrazuodolného povrchu

Nízká smáčivost povrchu materiálu, která byla dosažena fyzikální a/nebo chemickou modifikací, by mohla způsobovat mrazuodolnost povrchu materiálu, tedy ochranu povrchu materiálu před tvorbou souvislé vrstvy ledu. To lze vysvětlit interakcí mezi kapkou vody a povrchem. Vysoká hodnota kontaktního úhlu vody (WCA) znamená, že mezi povrchem a vodní kapkou je minimální kontaktní plocha, tedy minimální velikost povrchu, se kterým je kapka vody v kontaktu. Když teplota prostředí klesne pod nulu, je, díky tomu, přechod tepla mezi povrchem a kap-



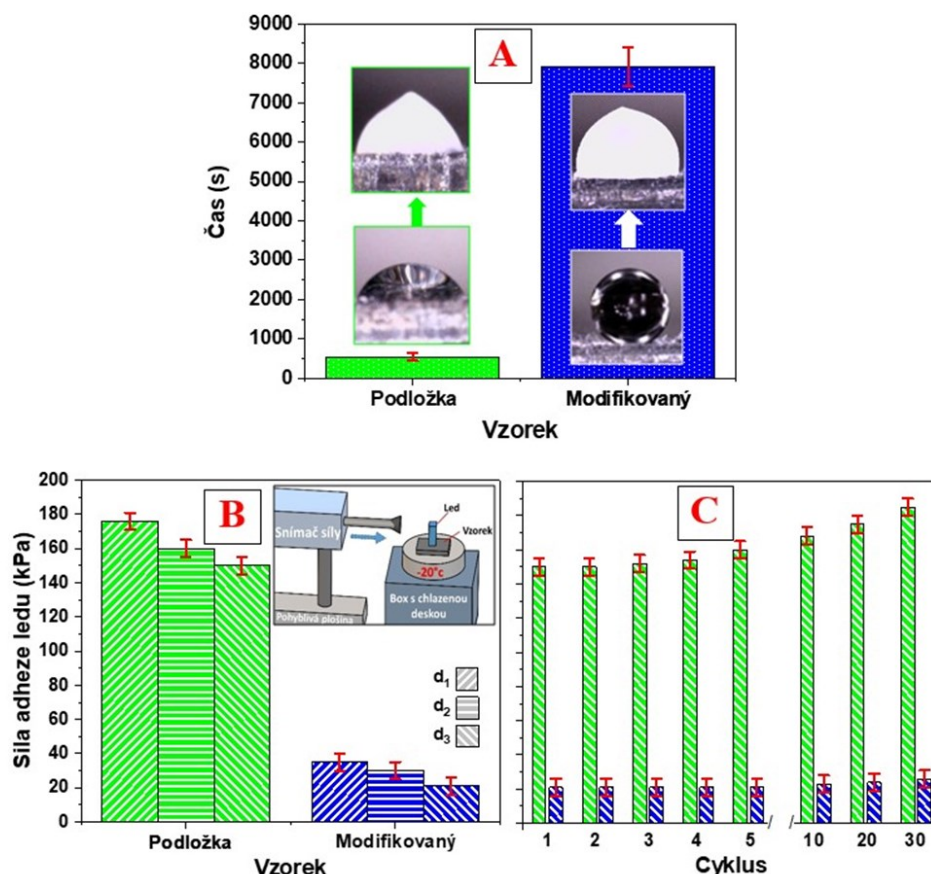
Obr. 3. První (horní) řádek – SEM mikroskopie s výsledky goniometrických měření (obrázky ve výšeči); druhý (střední) řádek – distribuce atomů fluoru studovaná pomocí SEM-EDX na povrchu vzorků modifikovaných diazoniou soli, třetí (dolní) řádek – FTIR spektra pro: uhlík nanesený na PMMA⁵ (A); kompozit PEEK/uhlík (B) a vlákna z PVDF/PMMA deponované na sklo (C). (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chem. Listy).

kou vody mnohem pomalejší ve srovnání s tím, když vodní kapka přisedne k substrátu s nižším kontaktním úhlem a větší plochou vzájemného fázového rozhraní.

Z výše uvedeného vyplývá, že u materiálů s vysokou hodnotou kontaktního úhlu by mohlo dojít k prodloužení doby, za kterou kapka vody na povrchu zmrzne. Pro ověření této představy byly vzorky testovaných materiálů umístěny na chladicí desku. Chladicí deska je vhodnější pro studium mrazuodolnosti vzorků, protože v chladicí komoře dochází k výměně tepla s okolím. Při těchto experimentech byl testován přechod tepla mezi povrchem substrátu a kapkou vody. Celý proces (chování kapky vody na podložce při nastavené teplotě) lze sledovat připevněnou kamerou. V práci C. Guo a spol.²⁶ prodloužili dobu zmrznutí kapky vody na slitině titanu při teplotě $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až na 1567 s. V jiné práci po nanesení kapky vody na kompozit PEEK a uhlíkových vláken roubovaný sloučeninou obsahující fluor došlo k prodloužení doby mrznutí při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ze 600 s pro nemoifikovaný vzorek na 7900 s pro povrchově modifikované vzorky^{9,13} (obr. 4A, nahore).

Pro studium předpokládaného vlivu vysoké hodnoty kontaktního úhlu kapky vody (tedy minimální kontaktní plochy kapky na povrchu a minimální velikosti fázového rozhraní) na prodloužení doby zmrznutí kapky vody existuje několik typů experimentů. Ty sledují sílu potřebnou k odstranění ledu z povrchu v různých směrech. Jedná se např. o proudění vzduchu rovnoběžně se zmrazeným vzorkem, kdy se sleduje tlak vzduchu potřebný k odstranění ledu z povrchu⁹.

Další metodou pro testování pevnosti adheze ledu na povrchu substrátu je použití odstředivých sil¹³, kdy je zařízení umístěno v komoře s řízeným chlazením (např. nastavené na teplotu $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Vzorek je připevněn v určité vzdálenosti od osy otáčení odstředivky. Na studovaný povrch se umístí obrácená kyveta naplněná vodou. Po zmrznutí vody se spustí odstředivka na konstantní rychlost a měří se čas potřebný k odtržení kyvety. Schéma experimentu a výsledek porovnání času potřebného k odtržení kyvety od původního vzorku a modifikací upraveného vzorku jsou uvedeny na obr. 4. Z obr. 4 je patrné, že



Obr. 4. Funkčnost a mrazuodolnost materiálů a jejich stabilita. Čas potřebný k úplnému zmrznutí kapky vody umístěné na původním a na povrchu modifikovaných vzorků^{5,7} (A); závislost pevnosti adheze ledu (voda v kyvetě) na původním a na modifikovaných vzorcích polymeru pod různým úhlem působení síly (B); závislost pevnosti adheze ledu na počtu cyklů opakování zmrazení/odtržení ledu z podložky (C). (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chem. Listy).

u modifikovaného vzorku dochází ke zmrznutí vody až po ca 8000 s v porovnání se vzorkem nemodifikovaným, kdy se kvjeta odtrhne už po 500 s (cit.^{9,13}).

Jednou z nejspolehlivějších metod testování adheze ledu je použití lineárních sil k odtržení zmrzlé vody od podložky^{27,28} (na rozdíl od předchozího postupu, kde se používají odstředivé síly). Zařízení pro měření síly (snímač síly) je spojeno s krokovým motorem a nasměrováno do 3 různých vertikálních poloh²⁹. Působením síly dojde k odtržení obrácené kvjetě se zamrzlou vodou od povrchu (schéma na obr. 4B). Poté se změří síla potřebná k odtržení ledu z povrchu. Čím nižší jsou síly, tím více je povrch mrazuodolný. Jak je patrné z obr. 4B, po modifikaci došlo k významnému snížení sil potřebných k odstranění ledu. Např. u vzorku, který byl roubován diazoniovou solí, došlo k poklesu síly potřebné k odstranění ledu o 80 % z hodnoty 151 kPa u nemodifikovaného substrátu na hodnotu 21 kPa u substrátu leptaného a poté roubovaného solí^{9,13}. V jiné studii, kde byly připraveny mikroblokové struktury na hliníkových podložkách, které byly poté elektrochemicky leptány a následně naroubovány fluoralkylsilanem, došlo ke snížení adhezí síly ledu¹¹ z hodnoty 720 kPa (původní vzorek) na hodnotu 35 kPa u vzorků modifikovaných fluoralkylsilanem.

Z praktického hlediska je velmi důležitá dlouhodobá stabilita takové povrchové modifikace. Proto byla studována mrazuodolnost povrchu materiálů při opakovaném zmrazení kvjetě a následném odtržení od povrchu. Těmito cyklickými testy byla prokázána dlouhodobá stabilita vlastností povrchu, a to vysokým počtem cyklů zmrazení/odtržení od povrchu, po které mikrostruktura povrchu vydržela, aniž by byla zcela zničena. Čím více cyklů zůstává adhezí síla ledu k povrchu nízká, tím více je povrch mrazuodolný^{30,31}. Jak je patrné z obr. 4C, naroubované/upravené vzorky vykazovaly stabilnější výsledky nízké adhezí síly ledu i po 30 cyklech. Naproti tomu u nemodifikovaných vzorků došlo k nárůstu již tak vysoké adhezí síly již po několika cyklech.

5. Závěr

Tato práce je zaměřena na přípravu a testování mrazuodolných (hydrofobních) povrchů materiálů. Modifikace povrchů probíhají především s cílem zvýšit drsnost povrchu, a to (i) depozicí různých vrstev (uhlík, vlákna) nebo (ii) leptáním povrchu. Takto mikrostrukturovaný povrch je následně chemicky modifikován roubováním diazoniové soli. Tyto postupy vedou především k výraznému zvýšení povrchové hydrofobicity (tedy snížení povrchové smáčivosti), a tím k nárůstu mrazuodolnosti. Mrazuodolnost povrchu materiálů lze studovat několika metodami. Dosaďované experimenty prokázaly, že po naroubování diazoniové soli se významně zvyšuje počet cyklů zmrazení/ohřívání substrátů, po kterých si vzorek zachovává „konstantní“ mrazuodolnost.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu GAČR č. 20-01639S a projektu OP VVV NANOTECH ITI II. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/001/0045.

LITERATURA

- Slepička P., Siegel J., Lyutakov O., Švorčík V.: Chem. Listy 106, 875 (2012).
- Tůma J., Lyutakov O., Švorčík V.: Chem. Listy 113, 373 (2019).
- Juřík P., Slepička P., Kolská Z., Slepičková Kasálková N., Švorčík V.: Chem. Listy 114, 804 (2020).
- Boreyko J. B., Collier C. P.: ACS Nano. 7, 1618 (2013).
- Děkanovský L., Elashnikov R., Kubiková M., Vokátá B., Švorčík V., Lyutakov O.: Adv. Funct. Mater. 29, 1901880 (2019).
- Jamil M. I., Zhan X., Chen F., Cheng D., Zhang Q.: ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 31532–31542 (2019).
- Gam-Derouich S., Pinson J., Decorse P., Luo Y., Herbaut R., Royon L., Mangeney C.: Chem. Commun. 54, 8983 (2018).
- Zhou P., Yu H., Zhong Y., Zou W., Wang Z., Liu L.: Nanomicro Lett. 12, 166 (2020).
- Idriss H., Guselnicova O., Postnikov P., Kolska Z., Hausild P., Čech J., Lyutakov O., Švorčík V.: CS Appl. Polym. Mater. 2, 977 (2020).
- Wang F. X., Tay T., Sun Y., Liang W., Yang B.: Compos. Sci. Technol. 184, 107872 (2019).
- Jin M. M., Shen Y. Z., Luo X. Y., Tao J., Xie Y. H., Chen H. F., Wu Y.: Appl. Surf. Sci. 455, (2018) 883
- Zhang H. Y., Long H., Yang Y. L., Pan J. F., Huang S., Zhang K.: MethodsX 6, 513 (2019).
- Idriss H., Guselnicova O., Postnikov P., Kolska Z., Hausild P., Lyutakov O., Švorčík V.: Surf. Interfaces 25, 101226 (2021).
- Idriss H., Elashnikov R., Guselnicova O., Postnikov P., Kolska Z., Lyutakov O., Švorčík V.: Chem. Pap. 75, 191 (2020).
- Ghosh A. J.: Clean. Prod. 276, 123343 (2020).
- Carreno F., Gude M. R., Calvo S., de la Fuente O. R., Carmona N.: Mater. Today Commun. 25, 101616 (2020).
- Wang N., Xiong D., Lu Y., Pan S., Wang K., Deng Y., Shi Y.: J. Phys. Chem. C 120, 11054 (2016).
- Shen Y., Wu Y., Tao J., Zhu C., Chen H., Wu Z., Xie Y.: ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 3590 (2019).
- Lv J., Zhu C. X., Qiu H. N., Zhang J., Gu C. D., Feng J.: Prog. Org. Coat. 142, 105561 (2020).
- Belaud C., Vercillo V., Kolb M., Bonaccorso E.: Surf. Coat. Technol. 405, 126652 (2021).
- Wu X., Zhao X., Ho J. W. C., Chen Z.: Chem. Eng. J. 355, 901 (2019).
- Bhushan B., Multanen V.: Philos. Trans. R. Soc., A 377, 270 (2019).
- Shi J., Cao C., Zhang L., Quan Y., Wang Q., Xie H.: Polymers 13, 1126 (2021).

24. Socrates G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley, London 2004.
25. Dandan W., Muhammad K., Mark M.: *Tetrahedron Lett.* 61, 151672 (2020).
26. Guo C., Zhang M., Hu J.: *Colloids Surf., A* 621, 126587 (2021).
27. Janjua Z. A., Turnbull B., Choy K.-L., Pandis C., Liu J., Hou X., Choi K.-S.: *Appl. Surf. Sci.* 407, 555 (2017).
28. Rønneberg S., Zhuo Y., Laforte C., He J., Zhang Z.: *Coatings* 9, 678 (2019).
29. Maitra T., Jung S., Giger M., Kandrical V., Ruesch T., Poulidakos D.: *Adv. Mater. Interfaces* 2, 1500330 (2015).
30. Peiliu L., Wang L., Zhao F., Feng S., Zhang Q., Zhao H., Hou Y., Zheng Y., Liu J.: *Nano Select.* 2, 541 (2021).
31. Kulinich S., Farhadi S., Nose K., Du X. W.: *Langmuir* 27, 25 (2011).

H. Idriss^a, Z. Kolská^b, O. Lyutakov^a, and V. Švorčík^a (^a *Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b *Materials Centre, Faculty of Science, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*): **Preparation of Icephobic Surfaces**

In this paper, various methods to produce hydrophobic/icephobic surfaces are discussed. In principle, all methods show the importance of the surface microstructure which can be changed either by covering the substrate with additional layers of different materials, or by etching techniques such as the electrochemical one. In addition to that, the chemical modification of the surfaces with fluoride-containing compounds or with other compounds was studied, as well as the methods to characterize these surfaces and functionality. Also, the latest trends in scaling and evaluating the icephobicity and stability were demonstrated and some of the state-of-art results were presented.

Keywords: materials, surface modification, icephobicity, hydrophobicity

Acknowledgements

This work was supported by the project GACR No. 20-01639S and OP VVV Project NANOTECH ITI II. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0010045.