

Wojciech Bartłomiej Zalech

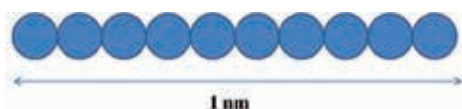
wojciechzalech.95@gmail.com

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

# Samooczyszczające się powierzchnie

## Wstęp

Nanotechnologia jest przykładem nauki interdyscyplinarnej i aby ją w pełni zrozumieć, należy poznać wiele różnych dziedzin takich jak: chemia, fizyka, biologia, matematyka, elektronika, inżynieria materiałowa, medycyna oraz to, jak ze sobą współdziałają w skali nano, czyli rzędu wielkości pojedynczych atomów. Jeden nanometr to  $10^{-9}$  metra, co w przybliżeniu odpowiada rozmiarowi dziesięciu atomów wodoru [2].

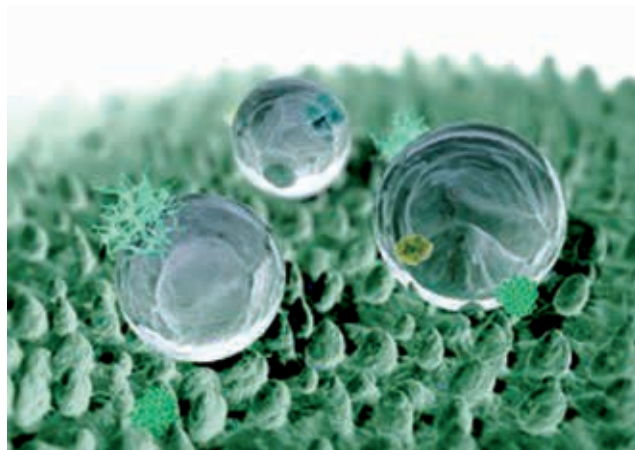


Rys. 1. Jeden nanometr odpowiada w przybliżeniu rozmiarowi 10 atomów wodoru

Nanotechnologia to projektowanie, tworzenie, badanie oraz posługiwanie się substancjami/materiałami, które posiadają co najmniej jeden wymiar w skali nano. Dzięki temu, że nanomateriały wykazują zupełnie inne właściwości niż ich makroskopowe odpowiedniki, możemy zaprojektować materiały o pożądanych przez nas właściwościach, mające grubość kilku nanometrów. Na przykład nanorurki to rurki zrobione z atomów węgla o średnicy 1-3 nm, wykazujące bardzo dużą wytrzymałość oraz zdolność przewodzenia prądu [2].

Jednym z ciekawszych działów nanotechnologii są samooczyszczające się powierzchnie. Standardowo dzielimy je na dwie podkategorie: powierzchnie superhydrofobowe oraz powierzchnie superhydrofilowe, czyli takie, które silnie odpychają cząsteczki wody i takie, które te cząsteczki silnie przyciągają. Kropla wody padając na powierzchnię superhydrofobową przyjmuje kształt zbliżony do kuli, dzięki czemu może swobodnie spłynąć po powierzchni zbierając jednocześnie osadzony na niej brud. Kropla, która spadnie na powierzchnię superhydrofilową, rozplywa się po niej oraz całkowicie ją zwilża. Pomysł na projektowanie i tworzenie samooczyszczających się powierzchni został zainspirowany naturą, a konkretnie liśćmi lotosu, u których po

raz pierwszy zaobserwowano te powierzchnie. Liście lotosu przez swoją unikalną budowę nie mogą zostać zamoczone czy zwilżone (Fot. 1). Dzięki temu roślina nigdy nie jest zanieczyszczona, a w wschodnich kulturach uważana jest za symbol czystości [2].



Fot. 1. Powierzchnia liścia lotosu pod mikroskopem. Źródło: <http://wiedza.alkahest.umcs.pl/wytworzono-nowy-material-do-ktorego-nie-przyczepia-sie-brud/>

Samooczyszczające się powierzchnie znalazły rozległe zastosowania w codziennym życiu. Można nimi pokrywać na przykład dachówki, ubrania (każdy kiedyś na pewno połął się sosem czy ketchupem), meble, okna, wytwarzać sprays, chronić narzędzia przed rdzewieniem. Zastosowań różnego typu jest bardzo wiele, ale by takie powierzchnie wytwarzać i stosować, najpierw trzeba zrozumieć podstawy zjawisk superhydrofobowości i superhydrofilowości [2].

## Podstawy samooczyszczających się powierzchni

Aby zrozumieć zasadę działania samooczyszczających się powierzchni należy zacząć od tego, czym będziemy zwilżać daną powierzchnie. Załóżmy, że płynem zwilżającym naszą powierzchnię jest woda. Przy samooczyszczających się powierzchniach główną rolę odgrywa kąt zwilżania danej powierzchni. Jest on zdefiniowany jako kąt utworzony przez powierzchnię płaską ciała stałego i płaszczyznę styczną do powierzchni cieczy graniczącej z tym ciałem stałym (Rys. 2) [1].



Rys. 2. Kąt zwilżania

Kiedy kąt zwilżania jest bliski  $0^\circ$ , powierzchnię możemy uznać za całkowicie zwilżalną, oznacza to, że jest powierzchnią superhydrofilową (Rys. 3) [2].



Rys. 3. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania bliskim 0 stopni

Jeżeli jednak kąt zwilżania jest wyraźnie większy od  $0^\circ$ , ale mniejszy od  $90^\circ$ , to mamy do czynienia z powierzchnią hydrofilową tzn. dobrze zwilżalną (Rys. 4) [2].

Rys. 4. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania pomiędzy  $0^\circ$  a  $90^\circ$ 

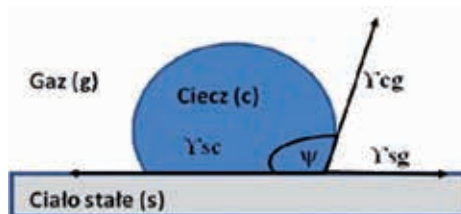
Jeżeli kąt zwilżania wynosi powyżej  $90^\circ$ , ale poniżej  $150^\circ$ , jest to już powierzchnia hydrofobowa tzn. słabo zwilżająca (Rys. 5) [2].

Rys. 5. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania pomiędzy  $90^\circ$  a  $150^\circ$ 

Kiedy kąt zwilżania wynosi powyżej  $150^\circ$  mamy do czynienia z powierzchnią superhydrofobową czyli całkowicie niezwilżaną (Rys.6), jednakże aby uzyskać ten ostatni efekt powierzchnia musi mieć specjalny skład chemiczny oraz odpowiednią strukturę. Idealnym przykładem powierzchni superhydrofobowej jest powierzchnia liścia lotosu [2].

Rys. 6. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania powyżej  $150^\circ$ 

Podstawowym równaniem definiującym kształt kropli na powierzchni jest równanie Younga, które określa równowagę pomiędzy trzema działającymi siłami. Są to siły napięcia powierzchniowego, działające w płaszczyźnie styku trzech faz, czyli kontaktu ciała stałego z cieczą, cieczy z gazem oraz ciała stałego z gazem (Rys. 7) [3].



Rys. 7. Równowaga między siłami napięcia powierzchniowego między fazami stałą, ciekłą i gazową dla kropli spoczywającej na powierzchni

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \psi$$

$\gamma_{sg}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między ciałem stałym a gazem

$\gamma_{sc}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między ciałem stałym a cieczą

$\gamma_{cg}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między cieczą a gazem

$\psi$  - kąt zwilżania

Zwilżalność powierzchni zwykle wzrasta wraz ze wzrostem chropowatości dla powierzchni hydrofilowych, natomiast pogarsza się dla powierzchni hydrofobowych. Jeżeli chcemy zwiększyć kąt zwilżania, oraz sprawić, aby kropla nie tonęła na powierzchni hydrofobowej (tak jak pokazano na Rys. 8), musimy ją zmodyfikować np. nano- lub mikrochropowatościami, tak jak to pokazano na Rys.9 poniżej [3].





Rys. 8. Kąt zwilżania na płaskiej powierzchni i powierzchni z dużymi porami



Rys. 9. Kąt zwilżania na powierzchni z nanochropowatościami

## Jak badać powierzchnie superhydrofobowe i hydrofilowe

Istnieje wiele metod badania struktury powierzchni superhydrofobowych i superhydrofilowych. Można stosować różne rodzaje mikroskopii, w tym na przykład elektronową mikroskopię skaningową (ang. *Scanning Elektron Microscope - SEM*). Mikroskop SEM został zbudowany przed prawie 80 laty, jego udoskonalanie doprowadziło do powstania wielu odmian tego urządzenia. Dzięki temu, zostały zwiększone możliwości wykonywania precyzyjnych obserwacji nanostruktur – obecnie rozdzielczość SEM wynosi ok. 5 nm. Wykonanie pomiarów badanych obiektów zostaje przeprowadzone w płaszczyźnie  $x,y$ . Uzyskiwane maksymalne powiększenie wynosi  $\sim 10^6$ , natomiast pewną wadą jest stosunkowo mała głębia ostrości. Środowiskiem do prowadzenia badań jest zwykle próżnia, a sposób przygotowania próbek jest dość złożony. Jeśli chodzi o próbki ich wymagane cechy to brak powierzchniowego ładunku elektrycznego oraz brak gazowania w próżni. Inną techniką przydatną do badania nanostruktury powierzchni jest mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy - AFM*) [3].

Do pomiaru kąta zwilżania wykorzystujemy metodę osadzania kropli. Krople wody na powierzchni umieszcza się za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona. Pomiaru można wykonać np. za pomocą goniometru lub specjalnego aparatu wyposażonego w mikroskop i komorę o kontrolowanej temperaturze. Wielkość kąta zwilżania zależy przede wszystkim od składu chemicznego i struktury fizycznej badanej powierzchni, a niekiedy również od czasu, jaki upłynął pomiędzy umieszczeniem kropli na powierzchni a dokonaniem pomiaru [3].

## Powierzchnie superhydrofobowe

Powierzchnie hydrofobowe posiadają właściwości samooczyszczania oraz są przeciwkorozyjne, dlatego przyciągają uwagę naukowców i technologów. Hydrofobowość to przede wszystkim pochodna budowy chemicznej powierzchni, ale wpływ na tę właściwość może mieć również porowatość. Tę ostatnią można kontrolować poprzez tworzenie lub osadzanie na powierzchni nanostruktur lub nanocząstek. Jednym z najlepszych naturalnych przykładów powierzchni superhydrofobowych jest wspomniany już liść lotosu, natomiast najpopularniejszym, stworzonym przez człowieka - teflon [2].



Fot. 2. Kształt kropli na powierzchni hydrofobowej (płytki teflonowa, kąt zwilżania między  $90^\circ$  a  $120^\circ$ )

Jedną z metod wytwarzania hydrofobowych powierzchni jest zmiana porowatości materiału, który posiada niską energię powierzchniową. Drugą metodą jest nałożenie warstwy materiału o niskiej energii powierzchniowej na porowate podłoże. Do niektórych polimerów, aby zwiększyć ich superhydrofobowość (kąt zwilżania  $>130^\circ$ ), wprowadzane są grupy fluorowe, aby zmniejszyć energię powierzchni danego materiału. Prostym przykładem działania prowadzącego do wzrostu hydrofobowości powierzchni jest porysowanie tejże powierzchni. Wyobraźmy sobie, że jesteśmy w posiadaniu płyty teflonowej. Jeśli ją porysujemy, tym samym zwiększając, w danym miejscu, jej porowatość, zwiększy się jej hydrofobowość [3].

Powierzchnie superhydrofobowe posiadają cechy zapobiegające korozji oraz chronią przed oblodzeniem. Wytwarzają również kompletnie „suche powierzchnie”, przez co zmniejsza się ryzyko wystąpienia np. przepięcia na przewodach elektrycznych. W medycynie, powierzchnie superhydrofobowe nakładane są na przyrządy medyczne, przez co łatwiej jest utrzymać je w czystości. Kolejnymi cechami tych powierzchni jest to, iż są one antybakteryjne

i antyporostowe. Powierzchnie superhydrofobowe mogą też posiadać specjalne właściwości magnetyczne, a w niektórych przypadkach można kontrolować ich zwilżalność poprzez przyłożenie pola elektrycznego. Jeśli wylejemy wodę z olejem na powierzchnię superhydrofobową, obie te substancje zostaną od siebie oddzielone [2].



Rys. 10. Zastosowanie powierzchni superhydrofobowych

## Powierzchnie superhydrofilowe

Superhydrofilowe czyli - rzeczywiście lubiące wodę. Jest to stan, w którym ciecz maksymalnie zwilża powierzchnię na ile to tylko możliwe, gdy kąt zwilżalności zbliżony jest do  $0^\circ$ . Jest to poniekąd przeciwieństwo powierzchni hydrofobowych [2].

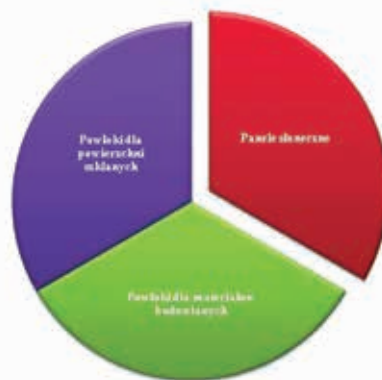


Fot. 3. Kształt kropli na powierzchni hydrofilowej (legitymacja studencka, kąt zwilżania pomiędzy  $90^\circ$  a  $50^\circ$ )

Jedną z metod modyfikacji powierzchni w celu nadania jej właściwości hydrofilowych jest zanurzenie próbki, np. krzemionki, w cieczy o silnych właściwościach utleniających, na przykład w tzw. roztworze „pirania” (mieszanina stężonego kwasu siarkowego i perhydrolu). Alternatywą do tego typu metod hydrofilizacji jest, w fazie ciekłej, umieszczenie szkła w plazmie powietrza na kilka minut [1].

Powierzchnie superhydrofilowe znajdują zastosowanie do pokrywania niektórych materiałów budowlanych, na

które oddziałują promienie słoneczne. Zapobiega to niszczeniu tych materiałów. Powierzchnie superhydrofilowe używane są również w panelach słonecznych, zwiększając ich efektywność. Stosuje się je także na powierzchniach szklanych w celu lepszego oczyszczania szyby z zanieczyszczeń i zapobiegania zaparowaniu szyb, na przykład lusterek samochodowych. Właściwości silnie hydrofilowe nadaje się również powierzchniom niektórych biomateriałów, upodabniając te powierzchnie do właściwości tkanek, z którymi mają się stykać podczas ich normalnego użytkowania [2].



Rys. 12. Zastosowanie powierzchni superhydrofilowych

## Wnioski

Samooczyszczające się, naturalne powierzchnie liścia lotosu zainspirowały naukowców do ich zbadania, a następnie, do stworzenia materiałów o podobnych właściwościach i zastosowania tych nowych materiałów i technologii w naszym życiu codziennym. Już teraz jest wiele zastosowań superhydrofobowych i hydrofilowych powierzchni. Można chodzić w stale suchych ubraniach podczas deszczu, chronić sieć elektryczną przed dużymi skokami temperatur, a nawet przed zamarznięciem, ewentualnie, używać wodoodpornych farb. To jedynie wierzchołek góry lodowej możliwych zastosowań takich materiałów. Samooczyszczające się powierzchnie to jeden z elementów, wywodzący się z powierzchni wielofunkcyjnych, które są dla naukowców nową przestrzenią do odkrycia nowych możliwości technicznych prowadzących do ulepszenia naszego codziennego życia.

## Literatura

- [1] Cademartiri L., Ozin G. A., Nanochemia Podstawowe Koncepcje, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2011.
- [2] Ragesh P., Ganesh V., A., Nair S. V., Nair A. S., 2014, A review on 'self-cleaning and multifunctional materials, Journal of Materials Chemistry A, 2(36), 14773-14792.
- [3] Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.

