



Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny

# **Wytwarzanie nanokompozytów o zaprojektowanych właściwościach hydrofobowych i niskiej adhezji lodu**

Rozprawa doktorska

**Michał Piłkowski**

Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Myśliwiec

Promotor pomocniczy: dr Jacek Marczak

Wrocław 2022



## *Podziękowania*

*Składam serdeczne podziękowania dr Jackowi Marczakowi, za nieocenione wsparcie naukowe, cenne dyskusje, życzliwość oraz cierpliwość, a przede wszystkim za poświęcony czas.*

*Pragnę podziękować prof. Dr hab. inż. Jarosławowi Myśliwcowi za wsparcie, opiekę nad przebiegiem studiów doktoranckich, cenne rady oraz poświęcony czas.*

*Dziękuję Zespołowi Laboratorium Materiałów Polimerowych oraz innym współpracownikom instytutu za wsparcie, liczne dyskusje oraz wspaniałą atmosferę pracy.*

*Chciałbym również podziękować moim przyjaciołom, za ich obecność, wsparcie i motywację do działania, zarówno w pracy jak i w życiu prywatnym.*

*Szczególnie pragnę podziękować mojej rodzinie, za wspieranie mnie na każdym kroku mojej kariery, opiece oraz bezgranicznej miłości. A przede wszystkim za ich poświęcenie mojej osobie bez którego nie mógłbym być tu gdzie teraz.*



Praca doktorska zrealizowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii.

Część pracy została wykonana w ramach projektu LIDER IX (LIDER/47/0194/L-9/17/NCBR/2018), "Opracowanie technologii wytwarzania pasywnych systemów anty-oblodzeniowych w postaci innowacyjnych powłok superhydrofobowych na bazie nanokompozytów żywic epoksydowych" finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

## Spis treści

1. Streszczenie w języku polskim .....	7
2. Streszczenie w języku angielskim .....	8
3. Cel oraz zakres pracy .....	9
4. Wstęp teoretyczny .....	10
5. Modyfikacja powierzchni - podłoża modelowe .....	21
6. Wytwarzanie nanokompozytów - optymalizacja składu.....	25
Optymalizacja procesu teksturyzacji.....	28
7. Modyfikacja objętościowa .....	30
7.1 Optymalizacja.....	30
7.2 Przeprowadzone modyfikacje .....	33
7.3 Charakterystyka spektroskopowa i analiza termiczna modyfikowanych żywic .....	39
7.3.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera - FTIR .....	39
7.3.2 Analiza termograwimetryczna - TGA .....	42
7.3.3 Różnicowa Kalorymetria Skaningowa – DSC .....	47
8. Właściwości otrzymanych materiałów i dyskusja .....	50
8.1. Pomiary zwilżalności.....	51
8.1.1 Pomiary kąta zwilżania .....	51
8.1.2. Swobodna energia powierzchniowa.....	55
8.2. Pomiary adhezji lodu .....	59
8.3. Odporność na warunki atmosferyczne.....	64
8.4. Badania współczynnika tarcia.....	69
8.5. Odporność na zginanie.....	70
8.6. Wyniki testów aplikacyjnych.....	73
8.7. Podsumowanie prac badawczych.....	75
9. Bibliografia.....	77
10. Załączone publikacje oraz dorobek naukowy.....	85

10.1. Publikacja 1.....	85
10.2. Publikacja 2.....	93
10.3. Dorobek naukowy.....	102

## 1. Streszczenie w języku polskim

Występowanie oblodzenia w przemyśle lotniczym oraz energetycznym stanowi poważny problem, który wiąże się z wysokimi kosztami odladzania, pracą ludzką, ryzykiem awarii oraz niższą efektywnością pozyskiwania energii przez turbiny wiatrowe. Z tego względu istotne są badania nad nowymi systemami odladzania lub powstrzymywania powstawania oblodzenia (systemy antyoblodzeniowe). W obecnym czasie rozwiązania oparte na zużywających energię elektryczną systemach antyoblodzeniowych (termiczne, chemiczne, mechaniczne) dominują na rynku, natomiast badania nad rozwiązaniami pasywnymi w postaci powłok, które nie potrzebują energii by działać stanowią istotną ścieżkę badań w tematyce nowego rodzaju materiałów. Pasywne rozwiązania przyczynią się do wzrostu bezpieczeństwa minimalizując ryzyko awarii, obniżając koszty poprzez długoletnią trwałość, działając korzystnie na środowisko poprzez wyeliminowanie rozwiązań korzystających z toksycznych cieczy odladzających. W odpowiedzi na zapotrzebowanie rynku, w niniejszej pracy podjęto się badań dotyczących wytworzenia materiału powłokowego, spełniającego wymagania przemysłu, jak i posiadającego odpowiednie parametry, pozwalające na uniknięcie powstawania oblodzenia na jego powierzchni. Kształtowanie tych właściwości opiera się na obniżeniu zwilżalności oraz adhezji lodu wytwarzanego materiału, poprzez modyfikację chemiczną oraz teksturyzację.

Niniejsza praca obejmuje badania związane z wytworzeniem, optymalizacją składu i charakterystyką materiału na bazie żywic epoksydowych, który będzie można zastosować jako pasywny system antyoblodzeniowy. Kluczowe jest nadanie właściwości hydrofobowych i niskiej adhezji lodu wytworzonym materiałom kompozytowym w całej ich objętości, tak żeby po ich zarysowaniu materiał nie tracił swoich właściwości. W tym celu wykorzystano modyfikację objętościową, natomiast odpowiednią hierarchiczną teksturę powierzchni uzyskano poprzez dobór napełniaczy oraz proces piaskowania. Materiał został scharakteryzowany pod kątem zwilżalności (pomiary wartości kąta zwilżania WCA), adhezji lodu (IA), zbadano również jego odporność na symulowane warunki atmosferyczne (testy przyspieszonego starzenia) oraz współczynnik tarcia i odporność na zginanie. Wykonano również testy w tunelu aerodynamicznym symulującym warunki oblodzenia oraz testy powłok (naniesionych na skrzydła drona) podczas lotów w warunkach zimowych. Wytworzony materiał posiada niską adhezję lodu oraz wysoką hydrofobowość, a w warunkach występowania oblodzenia nie obserwowano powstania powłoki lodowej na jego powierzchni,

co predysponuje kompozyt do testów w warunkach rzeczywistych w przyszłości i komercjalizację technologii.

## 2. Streszczenie w języku angielskim

The occurrence of Icing in aviation and energetical industries is serious problem which cause high exploitation costs, human effort, malfunction risks and less effective energy generation by wind turbines. Therefore novel research on anti-icing and de-icing systems is rising its interest in field of coating and material science. Current solutions heavily rely on electricity-consuming active antiicing systems. However passive anti-icing systems are getting more interest due to their advantages which are: Less risk of malfunction because they are working constantly, lower costs because they tend to work for several years upon being applied and being more ecological solution due to elimination of toxic de-icing liquids. In response to market demand this work focuses on designing novel coating material which shows desired surface properties which prevents the ice accumulation and also is meeting requirements of industry in terms of its development. To achieve this, materials wettability and ice adhesion properties have to be designed by chemical modification and surface texturization.

This work covers methodology and results on chemical modification, optimization and characterization of epoxy resin formulation, which can be successfully applied as an passive anti-icing system. The hydrophobic and anti-icing properties were obtained using volume modification, while the desired surface structure was obtained by filler selection and sandblasting procedure. As an result, new composite material was created, which meets earlier mentioned assumptions of an passive anti-icing system. It was important to obtain composite materials with hydrophobic and low ice adhesion properties in their entire volume, so the material does not lose its properties after scratching. Later studies focused on material characterization and covers examination of: wettability (WCA, SFE), ice adhesion (IA) resistance to environmental conditions (accelerated aging) as well as the coefficient of friction and bending resistance. At the end, wind tunnel tests and drone flight tests were carried out. Tests in a wind tunnel simulating icing conditions (applied to the drone's wings) during flights where performed in winter conditions. The produced material shows low ice adhesion and high hydrophobicity, and in icing conditions, no ice coating was observed on its surface, which allows the composite to be tested in real conditions and proof that its worth to commercialize presented technology.



### 3. Cel oraz zakres pracy

**Cel:** Celem pracy jest wytworzenie materiału kompozytowego o niskiej adhezji lodu oraz wysokiej hydrofobowości bazując na żywicach epoksydowych, który mógłby zostać zastosowany w systemach antyoblodzeniowych w przemyśle energetyki wiatrowej lub lotnictwie. Ponadto cel stanowiły badania dotyczące określenia wpływu składu wytwarzanych materiałów na właściwości hydrofobowe oraz adhezję lodu, jak również optymalizacja metody modyfikacji objętościowej żywicy prowadząca do otrzymania jednorodnych właściwości (niska adhezja lodu, wysoka hydrofobowość) w całej objętości materiału.

**Teza:** Modyfikacja objętościowa kompozytów żywic epoksydowych może prowadzić do uzyskania materiałów o niskiej adhezji lodu oraz wysokiej hydrofobowości. Materiały tego typu w postaci powłok mogą być wykorzystywane w pasywnych systemach antyoblodzeniowych.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- modyfikację powierzchniową modelowych podłoży stosowanych w przemyśle (krzem, szkło, stal, aluminium) wybranymi modyfikatorami, w celu wybrania odpowiedniego modyfikatora do optymalizacji składu kompozytów w dalszych badaniach,
- optymalizację składu kompozytu oraz optymalizację procesu piaskowania w celu otrzymania teksturowanych materiałów kompozytowych o wysokiej hydrofobowości,
- opracowanie metody modyfikacji objętościowej żywic epoksydowych, wybranymi modyfikatorami z grup fluorowanych dioli, kwasów organicznych, oksiranów oraz niefluorowanej długołańcuchowej alifatycznej aminy,
- charakterystyka otrzymanych żywic pod kątem skuteczności modyfikacji (FTIR) oraz wpływu modyfikacji na właściwości termiczne materiału (TG oraz DSC),
- wytworzenie materiałów kompozytowych na bazie testowanych żywic oraz wybranych modyfikatorów w celu sprawdzenia ich właściwości hydrofobowych oraz adhezji lodu
- sprawdzenie odporności wybranych z wytworzonych materiałów na warunki środowiskowe (testy przyspieszonego starzenia),
- zbadanie współczynnika tarcia oraz określenie odporności na zginanie wybranych materiałów,
- przeprowadzenie testów aplikacyjnych wybranych kompozytów w tunelu aerodynamicznym symulującym warunki oblodzenia oraz podczas lotu dronem.

## 4. Wstęp teoretyczny

W ciągu ostatnich lat badania nad nowymi materiałami powłokowymi przykuwają coraz większą uwagę. Głównym tego powodem jest szukanie rozwiązań, które poprawią pożądane właściwości materiału poprzez naniesienie powłoki np. w postaci farby lub lakieru, zmieniając charakterystykę powierzchni, co może prowadzić do rozwiązania istniejących problemów technologicznych. Powłoki które posiadają swoją specyficzną funkcję nazywamy powłokami funkcjonalnymi – dzięki takim rozwiązaniom można np. obniżyć ryzyko korozji (powłoki antykorozyjne) poprzez pokrycie materiału niekorodującym medium, unikając jednocześnie często kosztownych zmian technologicznych takich jak zmiana materiału, bądź wprowadzenie dodatków na etapie produkcji materiału. Jest to rozwiązanie zdecydowanie częściej wybierane, przede wszystkim ze względu na możliwość aplikacji powłoki na gotowych produktach, bez potrzeby projektowania bazowego materiału spełniającego wszystkie oczekiwania projektowe. Coraz większą uwagę zdobywają powłokowe rozwiązania nadające właściwości samoczyszczące, antykorozyjne, „foulproof” bądź antyoblodzeniowe. Te ostatnie, są szczególnie pożądane w przemyśle lotniczym oraz w energetyce wiatrowej.

Przemysł lotniczy w szczególności boryka się z problemem zamarzania skrzydeł samolotów. Pojawianie się oblodzenia w trakcie lotu, nie tylko zwiększa zużycie energii elektrycznej koniecznej do obsługi aktywnych systemów antyoblodzeniowych, wpływając niekorzystnie ekologicznie jak i ekonomicznie, ale przede wszystkim podnosi ryzyko katastrof lotniczych, obniżając bezpieczeństwo pasażerów i załogi. Dodatkowo wystąpienie oblodzenia na elementach ruchomych skrzydeł (klapy, lotki) może doprowadzić do utraty kontroli nad sterowaniem, co również obniża bezpieczeństwo. Wyżej wspomniane sytuacje stanowią bardzo poważny problem obecny od wielu lat. Szacuje się, że dziennie wykonuje się nawet do 200 tysięcy lotów pasażerskich (w oparciu o dane z <https://www.flightradar24.com/>) ponadto z roku na rok ilość wykonywanych przelotów rośnie. Mimo, że nie każdy lot dotyka problem oblodzenia, stanowi on tak istotne ryzyko dla bezpieczeństwa, że działania mające na celu minimalizację szans na powstanie zmarzlin mają często charakter profilaktyczny. Z tego powodu od lat trwają prace nad metodami zapobiegania występowania oblodzenia (ang. Antiicing) oraz jego skutecznego usuwania (ang. de-icing). W 2019 wartość rynku lotniczego szacowana była na ok. 818,32 miliarda USD natomiast wartość segmentu rynku obejmującego tematykę antyoblodzeniową wynosił 423,4 miliona USD [1]. Jest to potężny rynek w którym stawia się na trwałe i bezpieczne rozwiązania poparte licznymi badaniami, a jego wartość świadczy o złożoności problemu oraz zasadności prowadzenia badań w tym kierunku.

Technologie abtyoblodzeniowe w przemyśle lotniczym są rozwijane przez firmy jak między innymi Boston Scientific, Micro-Tech (Nanjing), Teleflex, czy Fuji Systems, a wśród rozwiązań które wprowadzają znajdują się zarówno systemy aktywne jak i pasywne [2].

W przypadku elektrowni wiatrowych jest to problem najbardziej dotykający efektywność farm wiatrowych. Oblodzenie wiąże się z większą masą łopat co przykłada się do obniżonej efektywności turbin wiatrowych w pozyskiwaniu energii elektrycznej. Dodatkowo obecny trend stawiania farm wiatrowych w rejonach morskich posiada swoje ograniczenia wynikające między innymi z warunków środowiskowych, takich jak wysoka wilgotność oraz występowanie oblodzenia. Skuteczna ochrona przed oblodzeniem nie tylko eliminuje ryzyko strat finansowych, ale także obniża częstotliwość serwisowania łopat. Dodatkowo wiatraki mniej podatne na oblodzenie, pozwoliłyby na szerszy zakres stosowania farm wiatrowych na większych przestrzeniach morskich, bądź w górach. Miałoby to ogromny wpływ na opłacalność inwestycji w farmy wiatrowe. Giganci branży farm wiatrowych tacy jak Vestas, GE, Siemens Gamesa chętnie inwestują w nowe technologie, między innymi dotyczące segmentu nowych rozwiązań antyoblodzeniowych. W przypadku energetyki wiatrowej, wielkość rynku według A. Chaudhary z alliedmarketresearch.com wynosi ok. 62.1 mld USD, z czego badania dotyczące tematyki antyoblodzeniowej stanowią ok. 1 mld USD czyli 1,6% całkowitego rynku [3][4]. Oznacza to, że nowe rozwiązania z tego segmentu mają potencjał wdrożeniowy, a co za tym idzie są interesującym kierunkiem badawczym dla przemysłu energetyki wiatrowej.

Problem oblodzenia objawia się na wielu płaszczyznach. W celu przybliżenia złożoności problemu, przedstawiono mechanizm powstawania oblodzenia oraz jego konsekwencje. Oblodzenie w kontekście omawianego zjawiska nazywamy procesem powstawania powłoki lodowej na powierzchni materiału. W Tabeli 1 przedstawiono rodzaje oraz warunki występowania oblodzenia.

*Tabela 1. Rodzaje i warunki występowania oblodzenia.*

<b>Typ oblodzenia</b>	<b>Temperatura wstępowania [°C]</b>	<b>Intensywność oblodzenia</b>	<b>Warunki oblodzenia</b>
Szkliste (clear icing)	0 do -10	Umiarkowane i silne	Duże przechłodzone krople
Mieszane	-10 do -15	Słabe i umiarkowane	Małe i duże krople
Matowe (rime icing)	-15 do -20	Słabe i umiarkowane	Małe przechłodzone krople

Na strukturę formowanej powłoki lodowej, poza temperaturą, mają też wpływ warunki synoptyczne, takie jak rodzaj chmur czy fronty pogodowe. Różne rodzaje oblodzenia są problematyczne, jednak ich szkodliwość objawia się w inny sposób. Lód szklisty występujący przy wyższych temperaturach (od 0 do -10 °C) niż matowy, cechuje się transparentnym wyglądem oraz niską chropowatością. Powodem jest wolniejszy proces zamarzania, w wyniku którego powłoka jest gładka i przypomina szkło. Lód szklisty przylega do powierzchni tworząc równomierną warstwę. Sprawia to, że jest mniej kruchy i trudniej go usunąć. Sprawia to również, że systemy antyoblodzeniowe bazujące na pracy mechanicznej są zdecydowanie mniej skuteczne niż w przypadku lodu matowego. Ponadto stały narost powłoki lodowej, której nie zrywają podmuchy wiatru, tworzy ryzyko przeciążeń, zaburzeń aerodynamiki skrzydeł, bądź blokuje ruch mechanicznych elementów samolotu. Poniżej temperatury -15°C formująca się powłoka lodowa ma charakter matowy (ang. rime ice), posiada chropowatą strukturę wynikającą z gwałtownego przymarzania przechłodzonych kropli oraz drobnych fragmentów lodu obecnego w chmurach w tych warunkach. Lód matowy, charakteryzuje się mniej regularną strukturą, przez co jest mniej transparentny oraz zdecydowanie bardziej kruchy. Stanowi to istotne ryzyko, gdyż podmuchy wiatru mogą odrywać fragmenty lodu, które odpadając mogą wpadać w turbiny, bądź inne mechaniczne elementy samolotów. Do zagrożeń spowodowanych przez oblodzenie samolotu lub jego poszczególnych elementów eksperci zaliczają następujące:

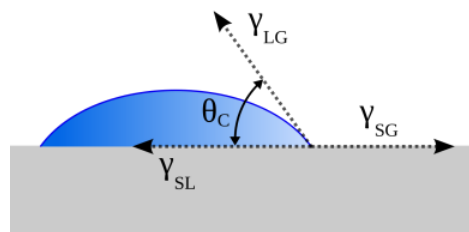
- pogorszenie właściwości aerodynamicznych,
- spadek siły nośnej,
- zmniejszenie mocy silnika,
- wzrost wagi,
- wzrost oporów powietrza,
- utrudniona sterowność, ryzyko blokady hamulców i kłap podwozia,
- fałszywe wskazania czujników bądź utrata łączności radiowej.

W przypadku oblodzenia turbin elektrowni wiatrowych, problem dotyczy głównie wzrostu wagi, spadku wydajności, wzrostu oporu powietrza oraz zakłóceń w pracy układów diagnostycznych. W kwestii bezpieczeństwa, główne zagrożenie dotyczy awarii oraz utrudnienia warunków pracy dla serwisów konserwujących turbiny. Przeciwdziałanie występowaniu oblodzenia opiera się na systemach antyoblodzeniowych. Podział takich systemów można oprzeć o mechanizm ich działania oraz formę pracy. Dzielą się one na systemy aktywne oraz pasywne. Aktywne systemy antyoblodzeniowe, stanowią główną

formę rozwiązań stosowanych w przemyśle. Zaliczamy je do trzech głównych grup: termicznych, chemicznych oraz mechanicznych. Aktywne termiczne systemy antyoblodzeniowe opierają swoje działanie na ogrzewaniu chronionych elementów. Zalicza się do nich obiegi ciepłego powietrza wewnątrz konstrukcji lub podgrzewane elementy ochronne. Głównym problemem takiego rozwiązania jest zużycie paliwa na wytworzenie dodatkowej energii elektrycznej użytej do ogrzania zabezpieczanych powierzchni oraz ryzyko awarii w przypadku zbyt intensywnego i szybkiego oblodzenia. Aktywne systemy chemiczne polegają na stosowaniu często toksycznych oraz kosztownych cieczy na bazie glikolu i wody. Rozwiązanie to jest stosowane przed startem samolotu, w celu jego odlodzenia i obniżenia możliwości powstawania powłoki lodowej. Główne mankamenty tej metody dotyczą ogromnych nakładów pracy, obecności specjalnych służb wyszkolonych w tym zakresie, kosztów cieczy oraz jej szkodliwości dla otoczenia. Ponadto rozwiązanie to bazuje na pracy operatorów, co dodatkowo stwarza ryzyko błędu ludzkiego podczas spryskiwania samolotu. Ponadto ciecze do odladzania działają jedynie w momencie ich nanoszenia oraz w momencie pokrycia zabezpieczonej powierzchni, z której łatwo mogą spłynąć. Oprócz naziemnego zastosowania cieczy na bazie glikolu jako systemów antyoblodzeniowych, można również spotkać się z wykorzystaniem ich na skrzydłach samolotów podczas lotu. Specjalne dysze rozmieszczone na skrzydłach pompują płyn rozpylając go na powierzchni skrzydeł. Jest to system dość ryzykowny do stosowania zwłaszcza w przypadku możliwości zapchania dyszy. Dodatkowo rozpylony glikol trafia bezpośrednio do środowiska, stwarzając spore ryzyko przedostania się do ekosystemów wodnych. Trzecim rodzajem aktywnych systemów antyoblodzeniowych są systemy mechaniczne, obejmujące wszystkie nakładki strącające lód oraz uniemożliwiające powstawanie powłoki lodowej poprzez drgania zabezpieczanych powierzchni [5] [6]. W związku z powyższym coraz większą uwagę przeznaczają się na stworzenie niezawodnych pasywnych systemów antyoblodzeniowych, które nie będą wykorzystywać energii elektrycznej ani toksycznych cieczy do działania. Dlatego w niniejszej pracy skupiono uwagę na potrzebach rynku dotyczących stworzenia powłok antyoblodzeniowych, które będą uzasadnione z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia.

W celu wytworzenia powłok o niskiej adhezji lodu oraz łatwych w czyszczeniu skupiono się na wykorzystaniu materiałów hydrofobowych, co wiąże się ze zjawiskiem zwilżalności powierzchni [7][8]. Materiały zwilżalne przez wodę nazywamy materiałami hydrofilowymi, natomiast ich odwrotnością są materiały hydrofobowe. Zwilżalność materiału

zależy od charakteru chemicznego cieczy i ciała stałego, napięcia powierzchniowego cieczy, swobodnej energii powierzchniowej materiału, a także czynników zewnętrznych takich jak temperatura. Spośród parametrów opisujących zjawisko zwilżania, należy wymienić kąt zwilżania. Jest to parametr opisujący kąt pomiędzy podłożem w miejscu styku z kroplą cieczy, a styczną do tej kropli na styku 3 faz ciecz/ciało stałe/gaz (Rys. 1). W zależności od wyżej wspomnianych czynników, parametr ten ma inną wartość, co pozwala na określenie czy materiał jest zwilżalny przez daną ciecz czy nie. Za wartość graniczną kąta zwilżania uznaje 90°. Materiały, których wartość kąta zwilżania dla wody (water contact angle WCA) jest poniżej tej wartości nazywamy hydrofilowymi, natomiast materiały posiadające wartość WCA powyżej 90° określa się mianem hydrofobowych. Dodatkowo kiedy materiał cechuje się wartością kąta zwilżania powyżej 150° oraz wartością kąta ślizgania poniżej 10° (kąt nachylenia przy którym kropla stacza się z próbki) nazywamy go materiałem superhydrofobowym.



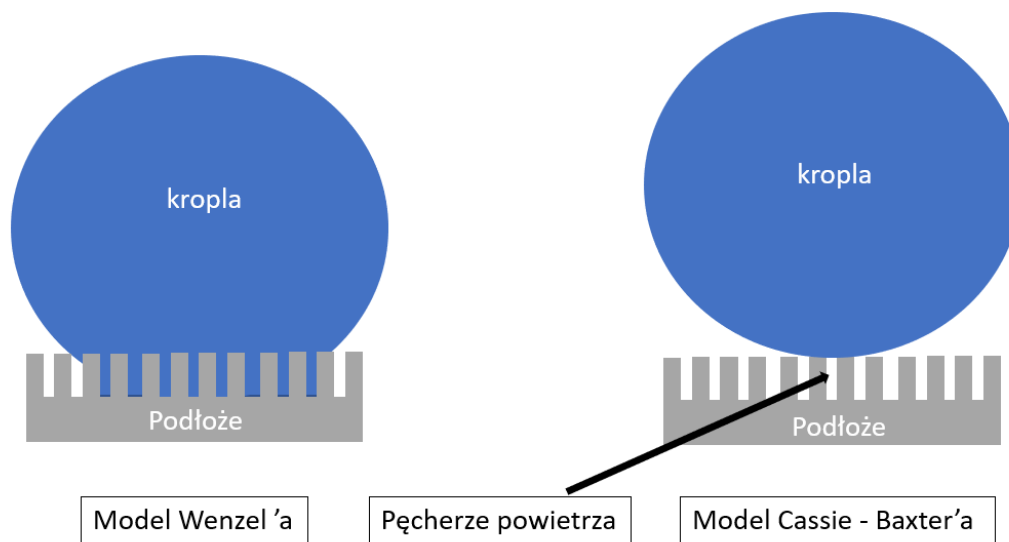
Rysunek 1. Graficzna interpretacja równania Younga.

Rysunek 1, przedstawiający model zwilżania wg. Younga, pokazuje zależność kąta zwilżania od swobodnej energii powierzchniowej materiału. Symbolami  $\gamma$  oznaczono swobodną energię powierzchniową na powierzchni styku faz SL – ciecz-ciało stałe; SG-ciało stałe-gaz; LG – ciecz-gaz. Symbolem  $\theta_C$  oznaczono kąt zwilżania cieczy [9]. Zależność opisywana modelem Younga jest podstawą do oznaczania swobodnej energii powierzchniowej materiału (ang. surface free energy SFE) i została ona opisana równaniem Younga: [10]

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

Równanie Younga opisuje stan idealny, zakłada ono bowiem że powierzchnie styku są jednorodne. Sprawia to, że w przypadku np. chropowatych powierzchni mierzone wartości obarczone są wysokim błędem, nie uwzględniającym strukturę powierzchni. Badania przeprowadzone przez Wenzel'a i Cassie-Baxter'a zakładają inne modele zwilżania powierzchni chropowatych. Zakładają one, że charakter zwilżania zmienia się, gdy powierzchnia styku posiada inną strukturę, niehomogeniczną. Może być to inna struktura

chemiczna, bądź inne medium (powietrze) w przypadku powierzchni posiadających zróżnicowaną teksturę powierzchni[11]. Model przedstawiony przez Wenzel'a uwzględnia chropowatość powierzchni materiału, gdyż każda powierzchnia posiada swoją unikalną teksturę wpływającą na wartość kąta zwilżania. W przypadku tego modelu kropla cieczy zwilża zagłębienia w chropowatości materiału. Model ten został rozszerzony przez Cassie-Baxter uwzględniając inne zachowanie cieczy na niehomogenicznej powierzchni. W przypadku tego modelu, przy odpowiedniej strukturze powierzchni, ciecz utrzymuje się na powierzchni nie zwilżając zagłębień w chropowatości materiału. W tym przypadku powietrze zamknięte w zagłębieniach tworzy poduszki powietrzne, na których ciecz się utrzymuje. Graficzną interpretację modeli Wenzel'a oraz Cassie-Baxter'a zamieszczono na Rysunku 2.



*Rysunek 2. Graficzna interpretacja modeli zwilżania powierzchni chropowatych: model Wenzla i Cassie-Baxter'a.*

Łącząc właściwości chemiczne powierzchni wraz z jej optymalną teksturą, można uzyskać zmianę zwilżalności powierzchni. Pozwala to na projektowanie materiałów powłokowych, które nadawałyby pokrywającym powierzchniom właściwości antykorozyjne, samoczyszczące, lub antyoblodzeniowe [5]. Zależność właściwości antyoblodzeniowych od zwilżalności nie jest liniowa, gdyż zwilżanie powierzchni nie jest jedynym czynnikiem determinującym adhezję lodu. Badania Bharathidasan'a wraz z zespołem wykazały, że powłoki hydrofobowe cechują się znacznie niższą adhezją lodu do powierzchni, jednak trend ten odwraca się w przypadku powierzchni superhydrofobowych. Stąd w celu wytworzenia powłoki o niskiej adhezji lodu należy unikać zbyt dużej hydrofobowości, a więc granicy kąta zwilżania wynoszącego  $150^\circ$  [7].

Celem niniejszej pracy jest wykorzystanie powyższych założeń aby wytworzyć materiał powłokowy o wysokiej hydrofobowości i niskiej adhezji lodu. Do osiągnięcia tego celu wykorzystano modyfikację chemiczną materiałów na bazie żywicy epoksydowej oraz teksturyzację powierzchni wytworzonych próbek. Ten koncept wywodzi się z biomimetyki, nauki o naśladowaniu natury, Znane są bowiem przypadki takie jak rybie łuski czy liście kwiatu lotosu, gdzie odpowiednia struktura hierarchiczna w mikro- i nanoskali w przypadku tego drugiego, połączona z hydrofobowymi woskami pokrywającymi wierzchnią strukturę liścia, przeciwdziałają jego zwilżaniu przez wodę [12]. Przykładowo, naukowcy z Instytutu Technologicznego w Massachusetts, którzy w swojej pracy inspirowani są liśćmi nasturcji i skrzydłami motyla Morpho, również pracują nad powłokami antyoblodzeniowymi. Obecnie zespół pracuje nad optymalizacją koncepcji wytwarzania powłok [13]. Podstawową wadą proponowanego przez Instytut Technologicznego w Massachusetts rozwiązania, jest droga technika replikacji mikroobiektów na zabezpieczonych powierzchniach, wymagająca specjalistycznego sprzętu dostępnego głównie w jednostkach naukowych. Ponadto pokrywanie dużych powierzchni takimi strukturami pochłania dużo czasu, co z punktu ekonomicznego stanowi dużą barierę wejścia na rynek. Wzorując się na liściu lotosu można uzyskać superhydrofobowe powierzchnie posiadające kąt zwilżania znacznie przekraczający  $150^\circ$  [14]. Istnieją liczne badania nad materiałami, których struktura została zainspirowana strukturą liści lotosu. Zalicza się do nich wyżej wspomniane powłoki superhydrofobowe, ale podobne materiały stosowane są m.in. w przemyśle petrochemicznym (powłoki ułatwiające przepływ wewnątrz rurociągów ang. anti-draging), ochronie przed korozją czy w inżynierii biomedycznej [15].

Chcąc poprawić właściwości hydrofobowe żywic epoksydowych, zastosowano modyfikację chemiczną tych materiałów. Modyfikacja ta polega na wprowadzeniu do struktury chemicznej materiału, substancji, która obniży jego zwilżalność. Jako, że woda jest cieczą polarną, w przypadku zwilżania powierzchni powstają oddziaływania pomiędzy kroplą wody, a podłożem posiadające charakter polarny oraz wytwarzają się wiązania wodorowe. Aby tego uniknąć, materiał powinien składać się z cząsteczek, które są ubogie w grupy polarne, a dominuje w nich charakter apolarny. Częstym rozwiązaniem jest wprowadzenie do struktury chemicznej cząsteczek zawierających atomy fluoru. Przykładem takiego rozwiązania może być popularny teflon czyli politetrafluoroetylen. Dzięki swojej strukturze chemicznej ciecze słabo do niego przywierają i często można zaobserwować formowanie się na nim pojedynczych kropli cieczy, gdyż niska swobodna energia powierzchniowa tego materiału utrudnia jego



zwilżanie. Innym rozwiązaniem jest wprowadzenie cząsteczek, które posiadają długie łańcuchy węglowodorowe. To również pozwala na obniżenie zwilżalności powierzchni niektórych materiałów. Popularnie stosowane metody modyfikacji chemicznej można podzielić na powierzchniowe oraz objętościowe, w zależności od zakresu modyfikacji. Techniki takie jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition CVD [16]) czy fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. physical vapor deposition PVD[17]) stosowane są powszechnie, jednak posiadają swoje ograniczenia. Mimo skuteczności w modyfikacji powierzchni, nie każdy materiał nadaje się do procesów osadzania. Wysokie koszty podczas osadzania, skomplikowana aparatura oraz ograniczenia metodologiczne, sprawiają że wybór tych metod ogranicza się do specjalistycznych materiałów. Ograniczone wymiary próbek, ze względu na potrzebę umieszczenia materiału wewnątrz komory w której przeprowadza się modyfikację, wykluczają użycie takich metod do modyfikacji dużych powierzchni chociażby w lotnictwie. Metody takie jak osadzanie z fazy ciekłej, wymagają natomiast odpowiednich roztworów oraz przygotowania powierzchni najczęściej przez jej wcześniejsze plazmowanie, co ponownie rodzi trudności podczas aplikacji tych metod do modyfikacji powierzchni wielkoformatowych w przemyśle. Metody modyfikacji objętościowej materiału, polegają na zmianie jego właściwości w całej objętości, a nie tylko w warstwie wierzchniej[18]. W tym przypadku musimy uwzględnić takie czynniki jak jednorodność materiału po modyfikacji. W przypadku materiałów polimerowych zbudowanych z długich łańcuchów jak np. żywice epoksydowe, pojawia się ryzyko migracji zmodyfikowanych fragmentów. Z drugiej strony jednak, modyfikacja ta pozwala na zmianę właściwości żywicy przed aplikacją. Zmodyfikowaną żywicę można w łatwy sposób nanieść na duże powierzchnie poprzez natrysk bądź malowanie wałkiem. Jest to w szczególności istotne w przypadku aplikacji takiego rozwiązania w przemyśle lotniczym i energetycznym, gdzie nie ma możliwości zastosowania technik modyfikacji powierzchniowej, lub jest ona nieopłacalna. Ponadto główną zaletą modyfikacji objętościowej materiału jest zachowanie tych samych właściwości w całej objętości materiału, to znaczy, że nawet po zarysowaniu, właściwości materiału nie ulegną pogorszeniu, co często zdarza się w przypadku podłoży modyfikowanych powierzchniowo, gdzie po uszkodzeniu wierzchniej warstwy materiał traci swoje właściwości. Naukowcy opisują metody modyfikacji objętościowej, do najczęściej stosowanych zalicza się:

- 1) tworzenie blendy żywicy epoksydowej z oligomerem obniżającym zwilżanie, a następnie sieciowanie w celu otrzymania powłoki,

2) modyfikacja żywicy odpowiednimi związkami, najczęściej posiadającymi fluor w swojej strukturze, a następnie usieciowanie,

3) modyfikacja środka sieciującego, a następnie użycie go do sieciowania żywicy.

W pierwszym opisanym przypadku głównym problemem okazuje się niehomogeniczność właściwości powierzchniowych, mimo iż udaje się osiągnąć wysokie wartości kąta zwilżania dla wody (ok. 140-160°) oraz bardzo niskie wartości adhezji lodu do podłoża (5-15 kPa) [19]. Druga metoda uwzględnia modyfikację żywicy. W tym przypadku cząsteczka żywicy zostaje zmodyfikowana związkiem, który obniża jej zwilżalność, np. związkami zawierającymi fluor. Jak wykazali Rolere wraz z zespołem, modyfikacja ta jest również skuteczną techniką nadawania hydrofobowego charakteru próbki w całej objętości [20]. Naukowcy zwracają uwagę, że modyfikacja tego typu wiąże się ze zmianą przebiegu procesu sieciowania. W wyniku reakcji grupy oksiranowej cząsteczki żywicy z grupą karboksylową modyfikatora, powstaje ester, a co za tym idzie pozostaje mniejsza ilość grup oksiranowych w żywicy, co wpływa na zmianę przebiegu sieciowania, a także migrację fragmentów zmodyfikowanego łańcucha żywicy [21]. Trzeci sposób modyfikacji uwzględnia modyfikację objętościową środka sieciującego. W tym przypadku powstaje prekursor modyfikacji w postaci soli modyfikatora (posiadającego reaktywną grupę funkcyjną oksiranową, bądź karboksylową) z aminą (środkiem sieciującym) [22]. Wzorując się na powyższych metodach, w niniejszej pracy opracowany zostanie sposób modyfikacji objętościowej, przy użyciu modyfikowanego środka sieciującego. Ponadto przeprowadzona zostanie optymalizacja procesu modyfikacji jak również sprawdzenie innych potencjalnych modyfikatorów z grup fluorowanych oraz alifatycznych związków organicznych. Zbadany zostanie wpływ długości łańcuchów węglowych w cząsteczce modyfikatora oraz ilości reaktywnych grup funkcyjnych i ich rodzaj na zmiany właściwości hydrofobowych oraz adhezję lodu otrzymanych modyfikowanych materiałów na bazie żywic epoksydowych.

Jak wspomniano wcześniej oprócz modyfikacji chemicznej, również teksturyzacja materiału wpływa na jego właściwości [23]. Nadanie powierzchni chropowatości może być kolejnym rozwiązaniem poprawiającym właściwości hydrofobowe materiału. Projektowanie struktur na powierzchni może się odbywać na różny sposób. Bardziej zaawansowane metody takie jak obróbka laserowa lub miękka litografia, pozwalają na wytworzenie struktur regularnych na powierzchni [24]. Struktury takie mogą mieć różnorakie kształty geometryczne, stożki, pale bądź piramidy [25]. Zaletą tego rozwiązania jest możliwość dokładnej symulacji wpływu tekstury na zwilżalność, a także otrzymanie homogenicznej struktury o równomiernej

chropowatości. Jednak należy pamiętać że są to techniki zazwyczaj wykorzystywane do teksturywania małych powierzchni, a ponadto są kosztowne, wymagają dużego nakładu pracy oraz dokładności [16]. O ile w przemyśle elektronicznym znajdują one niewątpliwie kluczowe zastosowanie, o tyle w przypadku dużych powierzchni określa się je trudno skalowanymi. Przez duży stopień zaawansowania procesu teksturyzacji oraz użycie skomplikowanych narzędzi, wytworzenie takich struktur w mikroskali mimo ich działania na poprawę hydrofobowości niektórych materiałów, spotyka się z trudnościami. Znacznie prostszym rozwiązaniem jest otrzymanie struktur nieregularnych stochastycznych metodami, takimi jak np. piaskowanie. Niskie koszty oraz stopień zaawansowania procesu piaskowania pozwala na stosowanie tej metody na dużych powierzchniach, dlatego w niniejszej pracy postanowiono wykorzystać właśnie taką metodę teksturyzacji powierzchni. Ponadto, dzięki zastosowaniu w tej pracy napełniaczy o różnych wielkościach (w mikro i nanoskali), można było uzyskać powłokę chropowatą obniżającą zwilżalność w wyniku powstania tzw. efektu lotosu, który był odtwarzalny nawet po zarysowaniu powierzchni materiału. Hierarchiczna struktura powierzchni pozwala na uzyskanie zjawiska opisywanego przez Cassie-Baxter'a [25]. Kropla cieczy utrzymuje się na chropowatej strukturze, w której w mikro i nano zagłębieniach zamknięte są pęcherze powietrza, zmniejszające powierzchnie styku kropli wody z materiałem i utrudniające zwilżanie zagłębień bądź w przypadku zastosowań antyoblodzeniowych, zagnieżdzenie się przechłodzonej cieczy, która mogłaby spowodować powstanie oblodzenia.

W badaniach zamieszczonych w tej pracy zastosowano żywice epoksydowe, które są często stosowanym materiałem powłokowym w lotnictwie, ze względu na szereg właściwości takich jak: odporność chemiczna, stabilność termiczna, dobre właściwości adhezyjne [26]. Stosuje się je jako kompozyty, kleje specjalistyczne, bądź właśnie powłoki. Z tego względu zostały wybrane jako materiał do modyfikacji objętościowej. Głównym problemem w przypadku stosowania powłok epoksydowych jest ich wysoka hydrofilowość [26][27]. Wielu naukowców opisuje specjalistyczne żywice epoksydowe szczepione perfluorowanymi łańcuchami węglowodorowymi (ang. grafted) jako skuteczną metodę obniżenia zwilżalności oraz poprawienia właściwości ścierających żywic [22]. Żywice epoksydowe są stosunkowo tanim rozwiązaniem stosowanym powszechnie w przemyśle, stąd modyfikacja ich oraz wdrożenie jest uzasadnione zarówno ze względu na właściwości jak i stanowi innowację mogącą znaleźć zastosowanie w nowych rozwiązaniach antyoblodzeniowych. Naukowcy prowadzą badania nad opracowaniem pasywnych systemów antyoblodzeniowych, a część z nich została opisana poniżej. Wang wraz zespołem

zapropował rozwiązanie oparte o nanowstążki grafenowe, poddane wcześniej modyfikacji perfluorowanym silanem. Rozwiązanie to zostało przedstawione jako korzystne pod kątem wysokiej hydrofobowości oraz pod kątem funkcjonalności. Jak dowodzą badania, właściwości przewodności grafenu umożliwiają podgrzewanie powłoki w celu usunięcia lodu, bądź ogrzania zabezpieczanej powierzchni i zapobieganiu oblodzenia. Rozwiązanie to wydaje się interesujące zarówno pod kątem materiału antyoblodzeniowego jak i jego wspomnianej funkcjonalności, jednak ryzyko uszkodzenia owej powłoki może powodować punktowe gromadzenie się zmarzliny, prowadząc do powstania oblodzenia. Ponadto wydajność ogrzewania i uzyskiwane temperatury nie są zbyt wysokie, co stanowi duży problem w warunkach bardzo niskiej temperatury.. Metoda natrysku grafenem może okazać się stosunkowo bardziej kosztowna niż natrysk żywicy epoksydowej, ze względu na koszt bazowego materiału [6]. Inne rozwiązanie, przedstawione przez Jiang'a i innych zwraca uwagę, że podobną powłokę antyoblodzeniową można uzyskać poprzez stosowanie nanorurek uprzednio poddanych modyfikacji powierzchniowej perfluorowanym silanem [28]. Zdecydowaną korzyścią o której wspominają autorzy, jest efekt fototermiczny pozwalający na transformację energii świetlnej (zakres bliskiej podczerwieni) na ciepłą. Możliwość ogrzewania powłoki bezkontaktowo, zapewnia bardzo duże możliwości rozwijania właściwości antyoblodzeniowych powłoki. Jednak jest to rozwiązanie stosunkowo kosztowne i nietrwałe, a dodatkowo zależne od promieniowania słonecznego dlatego w niekorzystnych warunkach zimowych podczas zachmurzenia nie będzie działać [28], w przeciwieństwie do proponowanego rozwiązania opracowanego i przedstawionego w niniejszej rozprawie doktorskiej. Mimo dużego zainteresowania tematem i właściwościami antyoblodzeniowymi, na rynku niewiele jest dostępnych powłok antyoblodzeniowych stosowanych do zabezpieczania chociażby turbin wiatrowych przed oblodzeniem. Obecnie stosowane pasywne systemy w postaci czarnej farby, wykorzystują zjawisko absorpcji promieniowania UV do nagrzewania się. Tego typu rozwiązanie nie jest skuteczne w nocy oraz w pochmurne dni co stanowi jego największą wadę [29]. Inne powłoki, takie jak produkt Nanomyte Super AI firmy NEI Corporation opierają swoją technologię na nanokompozytach, uzyskując wartość adhezji lodu rzędu ok. 13kPa [30]. Jest to jeden z niewielu obecnych na rynku produktów tego typu. Kolejnym rozwiązaniem jest produkt BASF RELEST WIND LEP S, który jest wielowarstwową powłoką poliuretanową, wymagającą użycia promotora adhezji, co ogranicza możliwości jego zastosowania na istniejących już turbinach wiatrowych [31]. Do najczęściej stosowanych należą termiczne systemy antyoblodzeniowe (firm Vestas, Nordex, Siemens), które zużywają część energii elektrycznej wytwarzanej przez wiatraki. Przeważająca część

turbin wiatrowych nie posiada systemów antyoblodzeniowych, dlatego podczas wystąpienia oblodzenia czujniki wychwytyjące przeciążenia rotora turbiny wyłączają ją – w konsekwencji przez okres kiedy łopaty są oblodzone, turbiny nie pracują i nie pozyskują energii elektrycznej. Może to stanowić łącznie okres nawet kilku miesięcy w roku, przynosząc ogromne straty. Systemy antyoblodzeniowe w postaci powłok są zatem przyszłością, która umożliwi wzrost efektywności turbin wiatrowych w pozyskiwaniu energii elektrycznej, nawet w niesprzyjających warunkach występowania oblodzenia. Opracowanie takich systemów jest niezwykle potrzebne zwłaszcza w dobie ekspansji energetyki wiatrowej na morza i oceany, gdzie zimą występują bardzo niskie temperatury i dużo większe prawdopodobieństwo oblodzenia niż na lądzie.

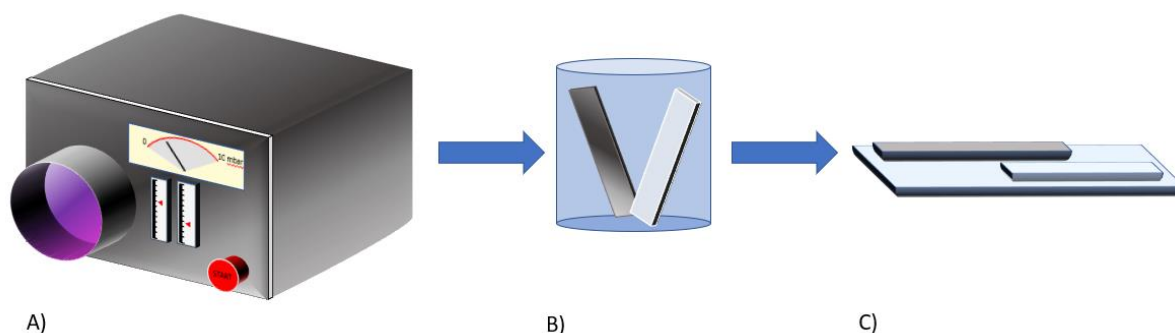
Łącząc wyżej opisane zależności związane z chemiczną modyfikacją objętościową, jak również teksturyzacją powierzchni, w celu uzyskania struktur stochastycznych, powstaje rozwiązanie technologiczne, które można aplikować skutecznie na większych powierzchniach zabezpieczając je przed zwilżaniem, jak również obniżając jego zdolność do formowania lodu. Celem niniejszej pracy jest opracowanie procesu otrzymania powłok wysoce hydrofobowych o niskiej adhezji lodu, które mogą być stosowane w przemyśle jako pasywne systemy antyoblodzeniowe. Przedmiotem badań jest optymalizacja warunków prowadzenia procesu modyfikacji chemicznej komercyjnie stosowanych żywic epoksydowych, opracowanie składu kompozycji kompozytowej oraz optymalizacja procesu teksturyzacji materiału w celu uzyskania powłok o wyżej wspomnianych właściwościach.

## 5. Modyfikacja powierzchni - podłoża modelowe

Modyfikacja powierzchni jest powszechnie stosowanym sposobem obniżenia zwilżalności materiału[32]. W przypadku hydrofobizacji powierzchni, popularnymi rozwiązaniami są: fizyczne osadzanie cząsteczek modyfikatorów na powierzchni lub chemiczna modyfikacja powierzchni. W niniejszej pracy sprawdzono wpływ modyfikacji powierzchniowej na zwilżanie wybranych modelowych podłoży stosowanych w przemyśle: krzemu, szkła aluminium oraz stali. Celem było określenie, które modyfikatory w największym stopniu hydrofobizują powierzchnię podłoży modelowych i mogą być wybrane do optymalizacji składu kompozytów wytwarzanych w dalszej części pracy. Do badań wybrano modyfikatory z grupy silanów, znane w literaturze jako związki poprawiające właściwości hydrofobowe powierzchni oraz pozostałe modyfikatory z grupy fluorowanych kwasów,

oksyranów oraz dioli dedykowane do modyfikacji objętościowej żywic epoksydowych w dalszej części pracy.

W celu przeprowadzenia modyfikacji w pierwszym etapie podłoża zostały przygotowane poprzez oczyszczenie ich w kąpeli w myjce ultradźwiękowej, najpierw w wodzie dejonizowanej, a następnie w etanolu. Po osuszeniu poddano je działaniu plazmy o mocy 110 W, przez 5 min w celu aktywacji powierzchni (wygenerowaniu grup hydroksylowych na powierzchni podłoża modelowych). Ze względu na krótszy i bardziej wydajny proces zdecydowano się na modyfikację w fazie ciekłej (1% roztwór modyfikatora w rozpuszczalniku). Proces trwał 30 min a następnie próbki pozostawiono w suszarce w temperaturze 60°C na 2h (Rys. 3). W zależności od modyfikatora użyto innego rozpuszczalnika dla silanów (próbki 5-12) był to cykloheksan (99% Chempur) dla pozostałych modyfikatorów (próbki 13-28) był to tetrahydrofuran (99% Chempur). Powodem tego była znikoma rozpuszczalność niektórych modyfikatorów w cykloheksanie.



*Rysunek 3. Schemat modyfikacji powierzchniowej: A) generator plazmy użyty do aktywowania powierzchni podłoża B) modyfikacja w 1% roztworze modyfikatora C) proces suszenia próbek.*

W Tabeli 2 zestawiono listę próbek oraz nazwy stosowanych modyfikatorów. Do modyfikacji powierzchniowej wybrano związki posiadające w cząsteczce fluorowane liniowe łańcuchy alkilowe. Wybrano następujące modyfikatory: dwa silany (C8silan oraz C10silan), dwa związki z grupy dioli (4DIOL oraz 10DIOL), jeden fluorowany kwas karboksylowy (C9ACID) oraz jeden oksiran (OXI). Powyższe modyfikatory zostały wybrane w oparciu o przegląd literatury. Związki z grupy silanów pozwalają na skuteczną hydrofobizację powierzchni. Pozostałe modyfikatory natomiast, zostały wybrane ze względu na prace prowadzone w późniejszym etapie doktoratu, dotyczące modyfikacji objętościowej żywic w celu otrzymania jednorodnych właściwości hydrofobowych oraz antyoblodzeniowych w całej objętości materiału. Dzięki temu, nawet po zarysowaniu powłoka nie straci swoich właściwości, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia przyszłej komercjalizacji powłok.

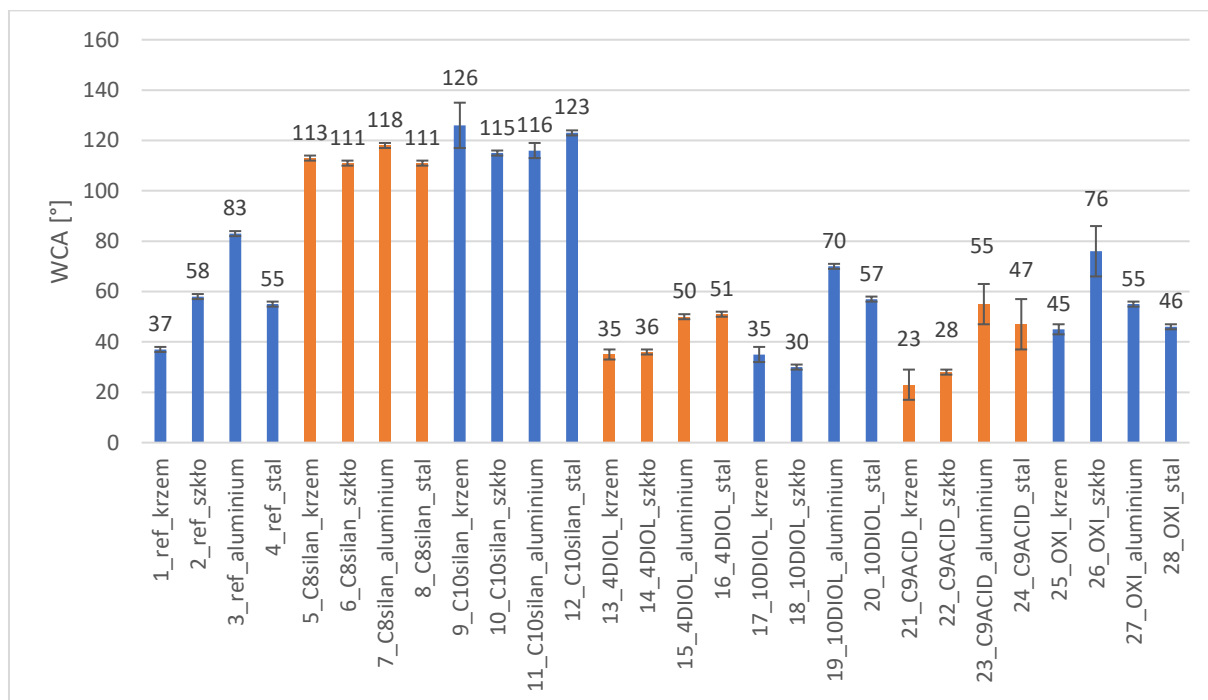
Substancje używane do modyfikacji objętościowej żywic, zostały szerzej opisane w następujących rozdziałach pracy, gdzie szczegółowo przedstawiono proces modyfikacji objętościowej.

*Tabela 2. Zestawienie próbek wytworzonych w procesie modyfikacji chemicznej podłoża modelowych wraz z próbkami referencyjnymi oraz nazwami użytych modyfikatorów.*

Lp.	Nazwa próbki	Podłoże	Modyfikator
1.	1_ref_krzem	Krzem	Nie dotyczy, próbka referencyjna
2.	2_ref_szkło	Szkło	Nie dotyczy, próbka referencyjna
3.	3_ref_aluminium	Aluminium	Nie dotyczy, próbka referencyjna
4.	4_ref_stal	Stal	Nie dotyczy, próbka referencyjna
5.	5_C8silan_krzem	Krzem	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
6.	6_C8silan_szkło	Szkło	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
7.	7_C8silan_aluminium	Aluminium	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
8.	8_C8silan_stal	Stal	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
9.	9_C10silan_krzem	Krzem	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
10.	10_C10silan_szkło	Szkło	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
11.	11_C10silan_aluminium	Aluminium	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
12.	12_C10silan_stal	Stal	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
13.	13_4DIOL_krzem	Krzem	2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol
14.	14_4DIOL_szkło	Szkło	2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol
15.	15_4DIOL_aluminium	Aluminium	2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol
16.	16_4DIOL_stal	Stal	2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol
17.	17_10DIOL_krzem	Krzem	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-1,10-decanediol
18.	18_10DIOL_szkło	Szkło	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-1,10-decanediol
19.	19_10DIOL_aluminium	Aluminium	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-1,10-decanediol
20.	20_10DIOL_stal	Stal	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-1,10-decanediol
21.	21_C9ACID_krzem	Krzem	Hexadecafluorodecanedioic acid
22.	22_C9ACID_szkło	Szkło	Hexadecafluorodecanedioic acid
23.	23_C9ACID_aluminium	Aluminium	Hexadecafluorodecanedioic acid
24.	24_C9ACID_stal	Stal	Hexadecafluorodecanedioic acid
25.	25_OXI_krzem	Krzem	(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononyl)oxirane
26.	26_OXI_szkło	Szkło	(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononyl)oxirane
27.	27_OXI_aluminium	Aluminium	(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononyl)oxirane
28.	28_OXI_stal	Stal	(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononyl)oxirane

Po przeprowadzonym procesie modyfikacji, dokonano pomiarów wartości kąta zwilżania (WCA) w pięciu miejscach na każdej próbce. Wyniki w postaci wartości średnich

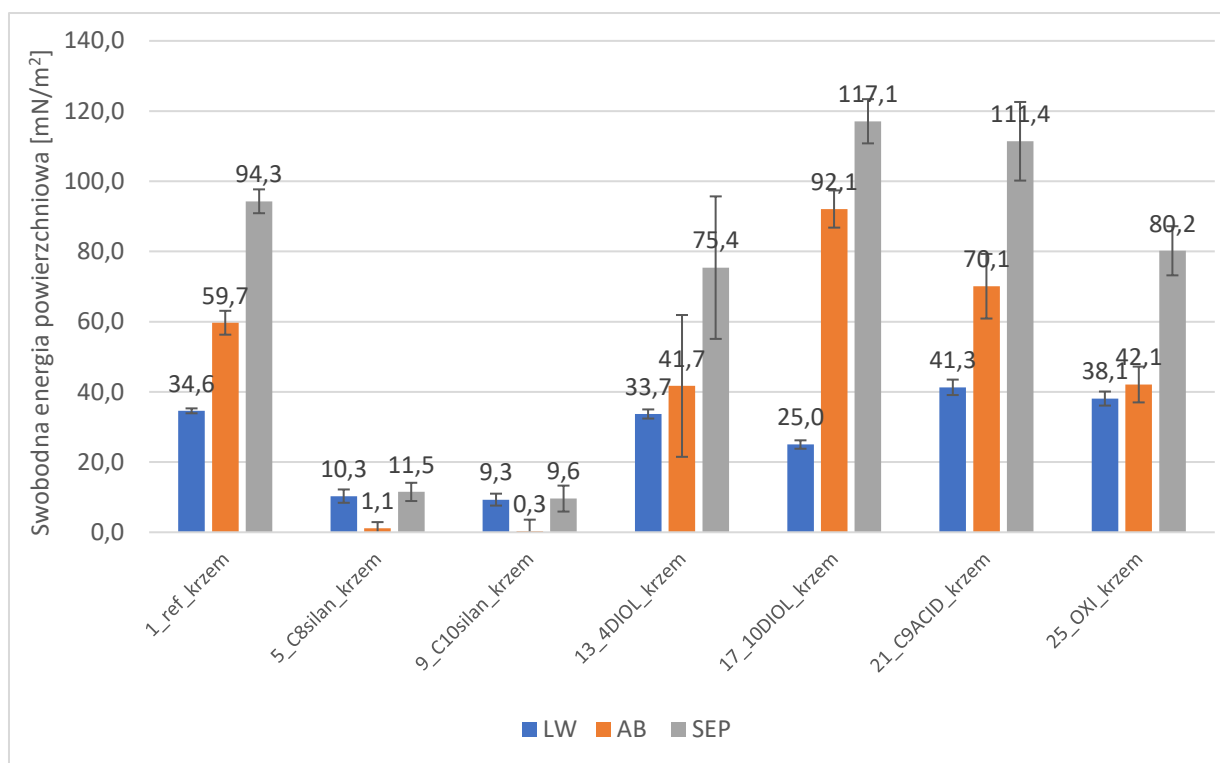
wraz z odchyleniem standardowym zestawiono na wykresie zamieszczonym na Rysunku 4. Część modyfikatorów (4DIOL, 10DIOL, C9ACID oraz OXI) została dobrana do zastosowania w modyfikacji objętościowej żywicy w celu osiągnięcia właściwości antyoblodzeniowych, przez co ich struktura chemiczna nie pozwalała osiągnąć poprawy właściwości hydrofobowych podłoży modelowych. Zgodnie z przewidywaniami, najlepsze właściwości hydrofobowe podłoży modelowych po modyfikacji uzyskano przy użyciu modyfikatorów z grupy silanów. W ich przypadku wartości kątów przekraczały 90°. Pozostałe próbki cechowały niskie wartości kątów zwilżania. Powodem mogła być niska zdolność wybranych związków chemicznych do modyfikacji podłoży modelowych, ponieważ zostały one wybrane do modyfikacji objętościowej żywicy epoksydowych. W związku z powyższym zostały użyte do modyfikacji objętościowej żywicy wybranych w dalszej części pracy.



Rysunek 4. Zestawienie wyników wartości kąta zwilżania (WCA) dla próbek modyfikowanych podłoży modelowych wraz z próbkami referencyjnymi.

Ponadto wytworzone próbki w postaci modyfikowanego „wafera” krzemowego poddano pomiarom wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Uzyskane wyniki zestawiono na Rysunku 5. Zgodnie z przewidywaniami, najlepsze wyniki uzyskano dla podłoża modyfikowanego silanami – wykazały one znaczne obniżenie swobodnej energii powierzchniowej, a co za tym idzie wzrost hydrofobowości. Częściowa poprawa hydrofobowości widoczna jest też dla próbek modyfikowanych związkami: 4DIOL oraz OXI. Modyfikatory zawierające najdłuższe łańcuchy (10DIOL oraz C9ACID) wykazały wzrost SEP, co jest równoznaczne ze spadkiem właściwości hydrofobowych.





Rysunek 5. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP), składowej dyspersyjnej (LW) oraz kwasowo-zasadowej (AB) wybranych modyfikatorów na podłożu krzemowym.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania modelowych podłoży wskazują, że metoda modyfikacji powierzchniowej nadaje się do ich hydrofobizacji, jednak dobór modyfikatorów jest tutaj kluczowym elementem. Wybrana metoda nie przyniosła zadowalających wyników dla modyfikatorów (4DIOL, 10DIOL, C9ACID oraz OXI), które wybrane zostały do modyfikacji objętościowej żywic. Z drugiej strony skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej podłoży modelowych przy użyciu silanów została wykorzystana w następnym etapie do optymalizacji składu i procesu piaskowania wytwarzanych nanokompozytów. Pozostałe modyfikatory, wykorzystane zostały do przeprowadzenia modyfikacji objętościowej żywic epoksydowych w dalszej części pracy.

## 6. Wytwarzanie nanokompozytów - optymalizacja składu

W celu uzyskania materiałów o właściwościach wysoce hydrofobowych i niskiej adhezji lodu w całej ich objętości, przeprowadzono badania dotyczące optymalizacji składu napelnaczy w kompozytach żywic epoksydowych. Optymalizację składu przeprowadzono używając nanocząstek i mikrokrzemionki oraz żywicy epoksydowej EPHL z dedykowanym utwardzaczem HARTER S firmy R&G Faserverbundwerkstoffe. Wytworzone materiały

kompozytowe modyfikowano powierzchniowo aby wybrać te, o składzie dającym optymalne właściwości hydrofobowe i antyoblodzeniowe. Odpowiedni dobór napełniaczy stanowił istotny element prac badawczych. Uzyskanie kompozytu o właściwościach wysoce hydrofobowych, opiera się bowiem na dwóch aspektach: a) modyfikacji chemicznej, co zostanie szczegółowo opisane w następnym rozdziale, oraz b) odpowiedniej teksturyzacji powierzchni. Celem prac było dobranie odpowiedniej kompozycji nano oraz mikro napełniaczy, które pozwoliłyby na utworzenie hierarchicznej struktury powierzchni w mikro- i nano- skali po procesie teksturyzacji. Dzięki wytworzeniu hierarchicznej struktury powierzchni w hydrofobowym (zmodyfikowanym chemicznie) materiale kompozytowym, uzyskana zostanie wysoka hydrofobowość. Obecność powietrza w zagłębieniach struktur dodatkowo poprawi właściwości hydrofobowe i przyczyni się do zmniejszenia pola powierzchni styku materiał/ciecz oraz materiał/lód, co znacząco może poprawić również właściwości antyoblodzeniowe. Zjawisko zwilżania powierzchni chropowatej lub teksturyzowanej, jest ściśle związane z modelem zwilżalności zaproponowanym przez Cassie-Baxter'a opisanym szczegółowo we wstępie teoretycznym.

W celu określenia wpływu zawartości napełniaczy na właściwości hydrofobowe materiału przeprowadzono optymalizację zawartości napełniaczy w kompozycie. Optymalizację przeprowadzono na żywicy EPHL usieciowanej środkiem sieciującym HARTER S firmy R&G Faserverbundwerkstoffe. Wykorzystano modyfikację powierzchniową ze względów ekonomicznych oraz łatwości prowadzenia procesu hydrofobizacji. Dzięki takiemu podejściu wyłoniony został optymalny skład kompozytu, na którym prowadzone będą prace związane z modyfikacją objętościową żywicy w dalszej części pracy.

Badany zakres zawartości napełniaczy wynosił od 6 do 15% nanonapełniacza w postaci gamma  $Al_2O_3$  o rozmiarze 10 nm. W przypadku mikronapełniacza wykorzystano mikrokule  $SiO_2$  o rozmiarze 40-80  $\mu m$ , których zawartość optymalizowano w zakresie od 20 do 45%. W pierwszej kolejności wytworzono materiał kompozytowy na bazie żywicy epoksydowej EPHL o określonej zawartości napełniaczy (poszczególne składy przedstawiono w Tabeli 3) i naniesiono go na podłoża szklane. Następnie po utwardzeniu kompozyt poddano procesowi teksturyzacji oraz modyfikacji chemicznej (zgodnie z procesem opisanym w rozdziale 5 niniejszej pracy), używając Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silanu ( $C_8$ silan). W celu wyboru optymalnego składu zmierzono wartości kąta zwilżania WCA wytworzonych próbek i zestawiono je w Tabeli 3.

Tabela 3. Rezultaty optymalizacji procesu przygotowywania kompozytów.

Nazwa próbki	Udział Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Udział SiO <sub>2</sub> [%]	WCA [°]
01/EPHZL/Al06/Si20	6	20	146 ± 1
02/EPHZL/Al09/Si20	9	20	153 ± 2
03/EPHZL/Al12/Si20	12	20	146 ± 2
04/EPHZL/Al15/Si20	15	20	152 ± 3
07/EPHZL/Al06/Si25	6	25	148 ± 1
08/EPHZL/Al09/Si25	9	25	145 ± 1
09/EPHZL/Al12/Si25	12	25	142 ± 1
10/EPHZL/Al15/Si25	15	25	147 ± 1
13/EPHZL/Al06/Si30	6	30	152 ± 2
<b>14/EPHZL/Al09/Si30</b>	<b>9</b>	<b>30</b>	<b>153 ± 1</b>
15/EPHZL/Al12/Si30	12	30	147 ± 1
16/EPHZL/Al15/Si30	15	30	152 ± 1
19/EPHZL/Al06/Si35	6	35	151 ± 1
20/EPHZL/Al09/Si35	9	35	152 ± 1
21/EPHZL/Al12/Si35	12	35	147 ± 1
22/EPHZL/Al15/Si35	15	35	151 ± 2
25/EPHZL/Al06/Si40	6	40	152 ± 1
26/EPHZL/Al09/Si40	9	40	153 ± 2
27/EPHZL/Al12/Si40	12	40	147 ± 1
28/EPHZL/Al15/Si40	15	40	151 ± 1
33/EPHZL/Al12/Si45	12	45	149 ± 1

Podczas procesu optymalizacji, poza wartościami WCA, kierowano się też ogólną oceną materiału. Próbki zawierające sumarycznie więcej niż 47% wag. napełniaczy (np. 21/EPHZL/Al12/Si35, 26/EPHZL/Al09/Si40 27/EPHZL/Al12/Si40) zostały odrzucone, mimo posiadanych zadowalających wartości kąta zwilżania. Powodem były trudności w wytwarzaniu wynikające z wysokiej lepkości formulacji, co mogłoby w przyszłości przyczynić się również do problemów technologicznych na etapie nanoszenia powłoki. Ponadto zwiększona zawartość napełniaczy prowadzi do zwiększenia sztywności kompozytu, co mogłoby być niepożądane na etapie późniejszych badań wytrzymałościowych. Jako najlepszą, wybrano kompozycję,

w której zawartość nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosiła 9%, a mikrokule  $\text{SiO}_2$  stanowiły 30% wag.. Powodem takiego wyboru była najwyższa hydrofobowość wytworzonych próbek, przy jednocześnie najmniejszych trudnościach przy procesie mieszania i nakładania kompozycji. Powody ekonomiczne również były brane pod uwagę, ze względu na wysoki koszt nanocząstek w porównaniu z innymi składnikami kompozytu – starano się wybrać kompozycję posiadającą najniższą zawartość nanocząstek, jednocześnie wykazującą najwyższe kąty zwilżania. W przypadku formulacji zawierających 20%, 30% 35% oraz 40% mikrokul  $\text{SiO}_2$  najlepsze efekty uzyskiwano właśnie przy zawartości 9% nanocząstek.

### Optymalizacja procesu teksturyzacji

Proces teksturyzacji wykorzystany w niniejszej pracy polegał na piaskowaniu powierzchni wytworzonych materiałów kompozytowych, w celu usunięcia z próbki wierzchniej warstwy żywicy, oraz otrzymania stochastycznej struktury w mikro- i nano- skali dzięki obecności w kompozycie odpowiedniego zestawu napełniaczy. W procesie teksturyzacji powstaje chropowata powierzchnia lotosopodobna, która w wyniku hydrofobizacji materiału wpływa na poprawę właściwości hydrofobowych próbek. Wytworzona w ten sposób hierarchiczna struktura powierzchni, wpływa na zmniejszenie pola powierzchni styku hydrofobowego materiału z cieczą (woda), poprzez pułapkowanie powietrza w zagłębieniach struktur, zgodnie z modelem zwilżania Cassie-Baxter'a wpływając na uzyskanie wysoce hydrofobowych właściwości otrzymanych próbek.

Sam proces teksturyzacji (piaskowania), prowadzono w piaskarce kabinowej SBC 350 wyprodukowanej przez Bass Polska. Proces prowadzono przy ciśnieniu roboczym równym 5 bar ,stosując ziarna korundu o różnych rozmiarach. Czas procesu, rozmiar ziaren korundu oraz odległość próbki od dyszy zostały dobrane w oparciu o proces optymalizacji przedstawiony poniżej.

Proces optymalizacji piaskowania przeprowadzono przy użyciu wytworzonych materiałów kompozytowych na bazie żywicy EPHL i dedykowanego jej środka sieciującego Harter S o składzie 09/EPHZL/Al12/Si25 zawierającym 9% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz 30% wag.  $\text{SiO}_2$  , modyfikowanych powierzchniowo stosując roztwór 1 % PFOTS w cykloheksanie.

Tabela 4. Zestawienie parametrów procesu piaskowania wraz z wynikami wartości kąta zwilżania (WCA) uzyskanymi dla próbki modyfikowanego kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 9 % wag. nanocząstek  $Al_2O_3$  oraz 30% wag. mikrokul  $SiO_2$ .

Lp.	Czas piaskowania [min]	Odległość dysza-próbka [cm]	Wielkość ziarna korundu [ $\mu m$ ]	Wartość średnia WCA [ $^\circ$ ]
1.	6	2	260 $\mu m$	138 $\pm$ 2
2.	8	2	260 $\mu m$	132 $\pm$ 3
3.	10	2	260 $\mu m$	134 $\pm$ 4
4.	6	1	260 $\mu m$	132 $\pm$ 2
5.	6	2	260 $\mu m$	138 $\pm$ 2
6.	6	3	260 $\mu m$	136 $\pm$ 3
7.	6	2	1470 $\mu m$	141 $\pm$ 2
8.	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>1040<math>\mu m</math></b>	<b>142 <math>\pm</math> 1</b>
9.	6	2	745 $\mu m$	139 $\pm$ 2
10.	6	2	438 $\mu m$	135 $\pm$ 3
11.	6	2	260 $\mu m$	138 $\pm$ 2

W Tabeli 4 przedstawiono wyniki optymalizacji procesu piaskowania w postaci uzyskanych wartości kąta zwilżania (WCA) dla wytworzonych próbek. W pierwszej kolejności przeprowadzono optymalizację czasu piaskowania próbek (09/EPHZZL/Al12/Si25) przy stałej odległości dysza-próbka równej 2 cm i wielkości ziaren korundu 260  $\mu m$ . Po wypięskowaniu próbek (ciśnienie 5 bar) i ich modyfikacji 1% roztworem PFOTS w cykloheksanie (zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5 niniejszej pracy), zmierzono wartości kąta zwilżania WCA. Z optymalizacji czasu piaskowania wynika, że najlepszy czas prowadzenia procesu to 6 min. (WCA 138 $^\circ$ ). W przypadku dłuższego procesu, obserwujemy nieznaczny spadek uzyskiwanych wartości WCA (132 -134 $^\circ$ ), ponadto rozrzut wyników staje się większy. Podkreślić należy również, że krótszy czas procesu jest bardziej uzasadniony ekonomicznie. W następnym etapie optymalizacji procesu piaskowania zmieniano odległość dysza-próbka przy stałym czasie piaskowania 6 min oraz wielkości ziaren korundu 260  $\mu m$  i ciśnieniu 5 bar. Po wypięskowaniu próbek i ich modyfikacji 1% roztworem PFOTS w cykloheksanie (zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5 niniejszej pracy) zmierzono wartości kąta zwilżania WCA. Wykazano, że wyjściowa odległość – 2cm dawała najlepsze wyniki WCA (138 $^\circ$ ). Większa odległość od dyszy wpływała niekorzystnie na rozrzut uzyskiwanych wyników (wyższe odchylenie standardowe). Natomiast w przypadku mniejszej odległości dysza-próbka poza niższymi

wartościami kąta zwilżania (WCA około  $132^\circ$ ) występowały również trudności procesowe (mniejsza efektywność piaskowania w tym samym czasie, ryzyko uszkodzenia próbki lub dyszy). W ostatnim etapie optymalizacji sprawdzono wpływ rozmiaru ziaren korundu na proces piaskowania. Proces prowadzono w czasie 6 min, przy odległości dysza-próbka równej 2 cm i ciśnieniu 5 bar. Po wypięskowaniu i modyfikacji próbek zauważyć można, że najlepsze wyniki udało się osiągnąć stosując korund o średnicy ziaren  $1040\mu\text{m}$  (WCA  $142^\circ$ ). Podobne rezultaty uzyskano przy użyciu większych ziaren, jednak wiązało się to z ryzykiem uszkodzenia próbki. Kierując się tymi obserwacjami, wybrano korund o średnicy ziaren  $1040\mu\text{m}$ .

Podsumowując proces optymalizacji piaskowania, najwyższy kąt zwilżania kompozytu po oczyszczeniu i modyfikacji uzyskano stosując następujące parametry: czas 6 min, odległość dysza-próbka 2cm, ciśnienie 5 bar, wielkość ziarna f20 ( $1040\mu\text{m}$ ). Próbkę kompozytów były modyfikowane powierzchniowe ze względu na uzasadnienie ekonomiczne (wybrano jeden z najtańszych modyfikatorów dających stosunkowo wysokie wartości WCA). Proces optymalizacji teksturyzacji był wykonany przed optymalizacją procesu modyfikacji objętościowej.

## 7. Modyfikacja objętościowa

W poniższym rozdziale opisane są wyniki badań nad żywicami modyfikowanymi objętościowo. Celem tych prac było otrzymanie materiału posiadającego właściwości hydrofobowe oraz antyoblodzeniowe w całej objętości. W ten sposób materiał poddany teksturyzacji, będzie dalej posiadał zaprojektowane właściwości. Aby to osiągnąć opracowano metodę modyfikacji objętościowej, oraz przeprowadzona została jej optymalizacja, dzięki której uzyskano proces powtarzalny i uzasadniony ekonomicznie.

### 7.1 Optymalizacja

Prace badawcze rozpoczęto od optymalizacji modyfikacji objętościowej. Metoda modyfikacji objętościowych została opracowana na podstawie przeglądu literatury, w którym występują dwie metody modyfikacji żywic epoksydowych: a) modyfikacja żywicy, a następnie jej utwardzanie, oraz b) modyfikacja utwardzacza mieszanego następnie z żywicą. W niniejszej pracy zoptymalizowano metodę modyfikacji utwardzacza, ze względu na większą jednorodność uzyskiwanych próbek. Na podstawie publikacji [22,33] dostosowano proces modyfikacji, poprzez optymalizację parametrów syntezy częściowo fluorowanego środka sieciującego na bazie aminy cykloalifatycznej. Optymalizacja parametrów procesu modyfikacji

dotyczyła dobrania odpowiedniej temperatury oraz stosunku aminy do modyfikatora. Wykorzystano modyfikator (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptafluorononyl)oxirane („OXI”), produkowany przez Tokyo Chemical Industry (TCI), żywicę Epidian 5 firmy Ciech Sarzyna SA oraz dedykowany do niej środek sieciujący IDA tej samej firmy.

Tabela 5. Optymalizacja parametrów procesu modyfikacji żywicy związkami fluorowanymi.

Lp.	Nazwa modyfikacji	Temperatura prowadzenia procesu [°C]	Czas trwania procesu [min]	Stosunek wagowy środka sieciującego do modyfikatora	WCA [°]	Uwagi
1.	Ref_Epoxy_unmod	-	-	-	67 ± 1	Próbka referencyjna
2.	Mod1_stos_1_1	100	120	1:1	Zbyt duży rozrzut wyników, próbka niehomogeniczna	Niehomogeniczna
3.	Mod1_stos_2_1	100	120	2:1	Zbyt duży rozrzut wyników, próbka niehomogeniczna	Niehomogeniczna
4.	Mod1_stos_4_1	100	120	4:1	<b>91 ± 1</b>	Akceptowalna, wybrana
5.	Mod1_stos_8_1	100	120	8:1	89 ± 2	Akceptowalna
6.	Mod2_T70_4_1	70	120	4:1	78 ± 3	Niskie wartości WCA,
7.	Mod2_T80_4_1	80	120	4:1	<b>109 ± 1</b>	Akceptowalna, wybrana
8.	Mod2_T90_4_1	90	120	4:1	107 ± 2	Akceptowalna
9.	Mod2_T100_4_1	100	120	4:1	85 ± 2	Niskie wartości WCA
10.	Mod3_t60_T80_4_1	80	60	4:1	Zbyt duży rozrzut wyników, próbka niehomogeniczna	Niehomogeniczna
11.	Mod3_t90_T80_4_1	80	90	4:1	94 ± 1	Akceptowalna
12.	Mod3_t120_T80_4_1	80	120	4:1	<b>109 ± 1</b>	Akceptowalna, wybrana
13.	Mod3_t180_T80_4_1	80	180	4:1	108 ± 3	Akceptowalna

Optymalizację procesu modyfikacji żywicy rozpoczęto od optymalizacji stosunku środka sieciującego IDA do modyfikatora OXI, stosując wyjściową temperaturę (100 °C), oraz czas trwania procesu (120 min) zgodnie z publikacjami R.D. van de Grampel et al. [27]. W powyższej literaturze zalecano stosować nadmiar środka sieciującego. W wyniku modyfikacji oznaczonej jako „Mod1\_stos\_1\_1” oraz „Mod1\_stos\_2\_1” (Tabela 5) wytworzono próbki o niehomogenicznym charakterze, prawdopodobnie ze względu na zbyt mały nadmiar środka sieciującego (1:1 oraz 2:1). W związku z powyższym do modyfikacji „Mod1\_stos\_4\_1” oraz „Mod1\_stos\_8\_1”, wykorzystano większą ilość środka sieciującego względem modyfikatora (4:1 oraz 8:1), a otrzymane w ich wyniku próbki cechowały się jednorodną powierzchnią. Homogeniczność oceniano wizualnie oraz potwierdzono badaniem zwilżalności powierzchni, mierząc wartości kątów zwilżania (WCA) w przynajmniej 5 różnych miejscach na próbce. Optymalny stosunek wagowy środka sieciującego do modyfikatora wynosił 4:1 i został wybrany na ze względów ekonomicznych, stanowiąc najmniejsze ilości odczynników użyte w celu osiągnięcia najlepszych wyników hydrofobizacji próbki (WCA = 91°, Tabela 5). Ponadto, nie zauważono wyraźnych różnic w wynikach, między materiałami o stosunku 4:1, a 8:1. Kolejnym krokiem była optymalizacja temperatury procesu modyfikacji.

Optymalizację procesu modyfikacji żywicy prowadzono w temperaturach 70 °C, 80 °C, 90 °C oraz 100 °C i stosunku wagowym środka sieciującego do modyfikatora 4:1. Czas trwania procesu wynosił 120 min. i został oszacowany na podstawie przeglądu literatury. W dalszej części pracy opisano również jego optymalizację. W wyniku testów wykazano (Tabela 5), że prowadzenie procesu modyfikacji żywicy w zakresie temperatur 80-90 °C jest najbardziej korzystne pod względem uzyskanych wartości kąta zwilżania wytworzonych próbek (WCA 107-109°). Z tego powodu dalsze badania prowadzono w temperaturze 80 °C. Jest to uzasadnione pod względem ekonomicznym prowadzenia procesu oraz ze względu na niewielkie różnice uzyskanych wartości kąta zwilżania dla próbek wytworzonych podczas prowadzenia procesu w temperaturze 80 °C w porównaniu do temperatury 90 °C (Tabela 5). Proces prowadzony w temperaturze 70 °C oraz 100 °C pozwalał wytworzyć próbki homogeniczne, ale o niższych wartościach kąta zwilżania (WCA 78 – 85°). Ostatnim etapem optymalizacji procesu modyfikacji żywicy związkami fluorowanymi było sprawdzenie wpływu czasu trwania modyfikacji na zwilżalność produktu reakcji, w temperaturze wybranej w poprzednim etapie (80 °C). Optymalizacja wykazała, że efekt modyfikacji w postaci wzrostu wartości WCA wytworzonych próbek w stosunku do niemodyfikowanej żywicy był widoczny już przy minimum 90 minutach prowadzenia procesu w 80 °C (WCA 94°). Jednak najwyższe



wartości WCA (108-109°) uzyskano dla próbek wytworzonych podczas procesu prowadzonego przez 120 min. w temperaturze 80 °C i stosunku wagowym środka sieciującego do modyfikatora 4:1. W związku z powyższym z powodów ekonomicznych do dalszych badań wybrano czas trwania procesu modyfikacji żywicy wynoszący 120 minut. Prowadzenie procesu przez dłużej niż 120 min. skutkowało brakiem zmian w ostatecznej hydrofobowości wytworzonych próbek. Wszystkie wyniki testów zwilżania, produktów otrzymanych w trakcie optymalizacji procesu modyfikacji objętościowej żywicy zestawiono w Tabeli 5.

Po przeprowadzonej optymalizacji procesu modyfikacji objętościowej żywicy epoksydowej związkami fluorowanymi, wybrane zostały najlepsze parametry, w których prowadzony proces przyczynił się do uzyskania najwyższych wyników kąta zwilżania dla otrzymanych próbek. Te optymalne parametry to: temperatura 80 °C, czas prowadzenia procesu 120 min oraz stosunek wagowy środka sieciującego do modyfikatora wynoszący 4 : 1. Zoptymalizowany proces modyfikacji został następnie zastosowany do hydrofobizacji objętościowej wybranych żywic różnymi modyfikatorami w celu osiągnięcia jak najwyższych wartości kąta zwilżania (WCA) oraz jak najniższych wartości adhezji lodu (IA).

## 7.2 Przeprowadzone modyfikacje

W celu otrzymania próbek wysoce hydrofobowych o niskiej adhezji lodu przetestowano różne rodzaje żywic epoksydowych oraz modyfikatorów. Do wytworzenia próbek wykorzystano zoptymalizowany w poprzednim rozdziale proces modyfikacji objętościowej żywicy. Ze względu na dobre właściwości mechaniczne oraz chemoodporność, jak również możliwość zastosowania w powłokach ochronnych na łopaty turbin wiatrowych, wybrano żywice epoksydowe na bazie diglicydyd eteru, bisfenolu A oraz bisfenolu A/F, popularnie stosowane jako materiały konstrukcyjne. Używano komercyjnie dostępnych żywic, oraz dedykowanych im środków sieciujących na bazie poliamin oraz polieteroamin. Poniżej zamieszczono tabele zestawiające wykorzystane materiały (Tabela 6, 7 oraz 8).

*Tabela 6. Zestawienie wybranych żywic.*

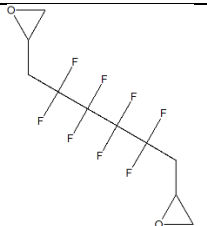
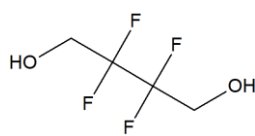
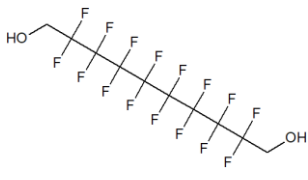
<b>Typ żywicy epoksydowej</b>	<b>Nazwa handlowa</b>	<b>Producent</b>
Otrzymywane z bisphenolu A	Epidian 5	Ciech Sarzyna S.A
	Araldite GY 240	Huntsman Advanced Materials
	Araldite GY 250	Huntsman Advanced Materials
Otrzymywane z bisphenolu A/F	Epoxy Harter L	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH

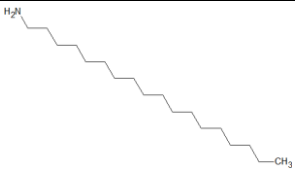
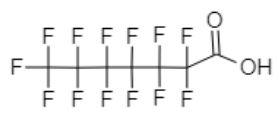


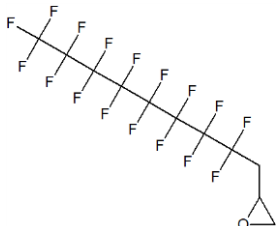
Tabela 7. Zestawienie wybranych środków sieciujących.

Typ środka sieciującego	Nazwa handlowa	Producent
Poliamina cykloalifatyczna	IDA	Ciech Sarzyna S.A
Poliamina cykloalifatyczna-alifatyczna	Harter S	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH
Polieteroamina	Jeffamine 240	Huntsman Advanced Materials

Jako modyfikatory do modyfikacji objętościowej wybrano liniowe związki fluoroalkilowe o różnych czołowych grupach funkcyjnych oraz długościach, ze względu na mechanizm modyfikacji. Reakcja zachodzi między czołową grupą funkcyjną modyfikatora, a środkiem sieciującym, dlatego też przebadanie modyfikatorów z różnych grup związków (alkohole, oksirany, kwasy) było istotne pod kątem możliwości ich zastosowania. Chcąc uzyskać jak najbardziej hydrofobowe próbki, zgodnie z literaturą do modyfikacji żywicy wybrano związki zawierające w swojej cząsteczce atomy fluoru, ze względu na ich hydrofobowość. Ponadto przetestowano też jeden z możliwych związków alkilowych (oktadecylo aminę). Zarówno związki fluorowane jak i długołańcuchowe związki alifatyczne powodują wzrost hydrofobowości modyfikowanych materiałów [34][21][35]. Wszystkie związki stosowane w dalszej części pracy jako modyfikatory, zostały zestawione w Tabeli 8.

Tabela 8. Zestawienie wybranych modyfikatorów.

Nazwa modyfikatora	Skrót	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny
2-[2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-6-(oxiran-2-yl)hexyl]oxirane	"DiOXI"	$C_{10}H_{10}F_8O_2$	
2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol	"4DIOL"	$C_4H_6F_4O_2$	
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-1,10-decanediol	"10DIOL"	$C_{10}H_6F_{16}O_2$	

Octadecylamine	"ODA"	$C_{18}H_{39}N$	
Perfluoroheptanoic acid	"C7ACID"	$C_7HF_{13}O_2$	
Heptadecafluorononanoic acid	"C9ACID"	$C_9HF_{17}O_2$	
Perfluorododecanoic acid	"C12ACID"	$C_{12}HF_{23}O_2$	
(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononyl)oxirane	"OXI"	$C_{11}H_5F_{17}O$	

Procedura modyfikacji wyglądała następująco: w naczyniu szklanym umieszczono środek sieciujący oraz wybrany modyfikator, a następnie podgrzano całość do 80 °C. Proces prowadzono w 80 °C przez 120 minut. W wyniku tej modyfikacji powstał produkt, który po usieciowaniu z dedykowaną żywicą nadawał pożądane właściwości materiałowi. Spośród wszystkich przeprowadzonych modyfikacji wybrano 23 najbardziej obiecujące, zostały one zestawione w Tabeli 9. Przy wyborze próbek kluczowymi aspektami były: stabilność otrzymanych produktów, wstępna ocena zwilżalności, ocena wizualna oraz powtarzalność modyfikacji. W pierwszej kolejności sprawdzano stabilność kompozycji, dlatego część produktu przed usieciowaniem pozostawiano na 24 i 48 godzin w zaciemnionym miejscu i porównywano czy próbki usieciowane od razu oraz te pozostawione w zaciemnieniu i usieciowane po 24h i 48h, posiadały te same właściwości hydrofobowe. Żeby dokładnie

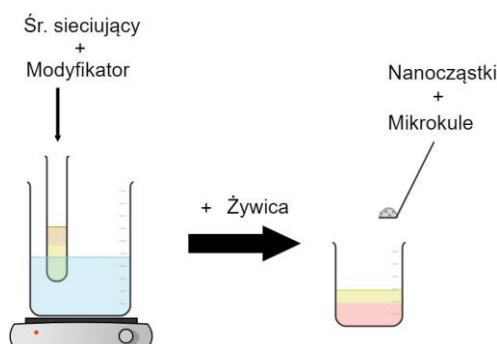
ocenić właściwości hydrofobowe próbek, wykonywano pomiar kąta zwilżania (WCA) przy użyciu goniometru OCA 35 DataPhysics w 5 miejscach na powierzchni próbki. Jeżeli próbki po podanym czasie nie wykazywały znaczących różnic w zwilżalności (rozrzut wartości WCA nie większy niż 3°), próbka uznawana była za stabilną w czasie i homogeniczną. Sprawdzano również właściwości hydrofobowe próbek po 7 dniach i nie zauważono różnic. W późniejszym etapie prac, dłuższe badanie stabilności (7 dni) wykonano w celu sprawdzenia próbki wybranej do testów polowych. Drugim czynnikiem brany pod uwagę przy ocenie właściwości próbek były wstępne badania zwilżalności. W tym celu umieszczano kroplę wody na powierzchni usieciowanej próbki. Wszystkie próbki, na których kropla znacząco się rozpląwała zostawały odrzucone, ze względu na ich hydrofilowy charakter, który sprzyja większej adhezji lodu do ich powierzchni. Próbki były również oceniane wizualnie, pod kątem koloru oraz homogeniczności powierzchni. Do dalszych badań wybrano próbki nieposiadające widocznych defektów na powierzchni, a odrzucano próbki posiadające wykrystalizowane części użytych modyfikatorów, znaczące pęknięcia w strukturze, bądź nierówną strukturę, która uniemożliwiała prowadzenie dalszych badań. Powtarzalność modyfikacji oceniono poprzez wykonanie ich ponownie oraz porównanie wartości kąta zwilżania (WCA) nowych próbek z wytworzonymi wcześniej. Aby synteza uznana została za powtarzalną, próbki z co najmniej 3 modyfikacji musiały wskazywać podobną wartość zwilżalności (odchylenie standardowe dla wartości WCA poniżej 3°).

*Tabela 9. Zestawienie wybranych modyfikacji.*

<b>Lp</b>	<b>Nazwa próbki</b>	<b>Modyfikator</b>	<b>Żywica</b>
1	1_EP5_reference	Materiał odniesienia	EP5
2	2_EPHL_reference	Materiał odniesienia	EPHL
3	3_A240_reference	Materiał odniesienia	A240
4	4_A250_reference	Materiał odniesienia	A250
5	5_EP5_DIOXI	DIOXI	EP5
6	6_EPHL_DIOXI	DIOXI	EPHL
7	7_A240_DIOXI	DIOXI	A240
8	8_A250_DIOXI	DIOXI	A250
9	9_EPHL_4DIOL	4DIOL	EPHL
10	10_A240_4DIOL	4DIOL	A240
11	11_A250_4DIOL	4DIOL	A250
12	12_EPHL_10DIOL	10DIOL	EPHL

13	13_A240_10DIOL	10DIOL	A240
14	14_A250_10DIOL	10DIOL	A250
15	15_EP5_ODA	ODA	EP5
16	16_EPHL_ODA	ODA	EPHL
18	18_A250_ODA	ODA	A250
19	19_EPHL_C7ACID	C7ACID	EPHL
20	20_EPHL_C9ACID	C9ACID	EPHL
22	22_A250_C9ACID	C9ACID	A250
23	23_EPHL_C12ACID	C12ACID	EPHL
26	26_EPHL_OXI	OXI	EPHL
27	27_A240_OXI	OXI	A240

Produktem przeprowadzonych reakcji były sole modyfikatora i środków sieciujących, które w kolejnym etapie dodawano do żywicy, w wyniku czego następowało jej utwardzenie. Schemat procesu modyfikacji został przedstawiony na Rysunku 6. Utworzona sól pozwoliła na włączenie cząsteczek modyfikatora w objętości żywicy w trakcie procesu sieciowania. W ten sposób właściwości hydrofobowe żywicy zostały zmienione nie tylko w warstwie wierzchniej ale także w całej objętości materiału. Dzięki temu w trakcie prowadzonej w dalszej części badań teksturyzacji (piaskowanie) próbki dalej zachowywały właściwości hydrofobowe. Jest to istotna cecha materiału ze względu na procedurę aplikacji opisaną we wstępie teoretycznym, celem prac było bowiem otrzymanie powłoki zachowującej jak najwyższą hydrofobowość i niską adhezję lodu w całej objętości, tak aby w przypadku uszkodzenia wierzchniej warstwy uniknąć ponownej aplikacji.

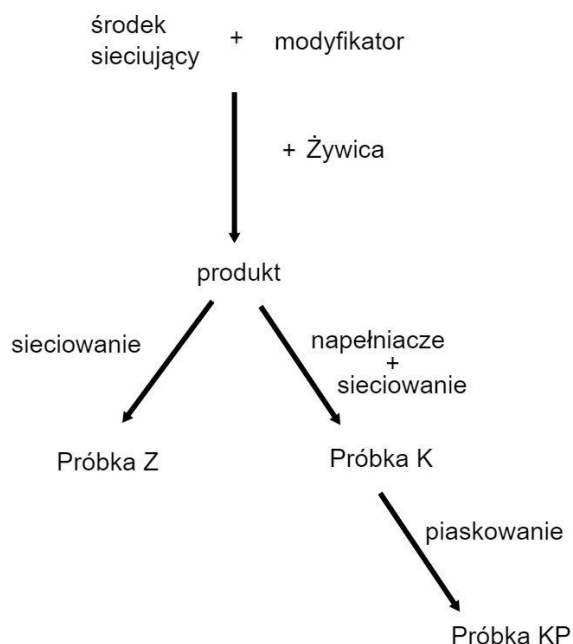


Rysunek 6. Schemat procesu modyfikacji.

Otrzymane w procesie modyfikacji próbki zestawione w Tabeli 9, w postaci zmodyfikowanych żywic w dalszej części pracy oznaczono skrótem „Z” oznaczającym

modyfikowaną żywicę, nie zawierającą napełniaczy. Próbki te porównywane były głównie w celu zwrócenia uwagi na wpływ modyfikatora na właściwości hydrofobowe powstałego materiału. Ponadto wytworzone próbki bez napełniaczy, wykorzystane zostały do przeprowadzenia badań TG, DSC oraz FTIR. Powodem takiej procedury było również uniknięcie wpływu napełniaczy na charakterystykę termiczną próbek oraz sprawdzenie poprawności przeprowadzenia procesu modyfikacji chemicznej żywic poprzez obserwację zmian w strukturze chemicznej żywic bez i po modyfikacji (FTIR).

Kolejna część produktu użyta została do utworzenia kompozytu w oparciu o skład wybrany w rozdziale 6 pt. „*Wytwarzanie nanokompozytów - optymalizacja składu*”. W ten sposób powstały próbki kompozytowe oznaczone symbolem „K”. Celem badań próbek kompozytowych była ocena, czy obecność dodatków wpływa znacząco na właściwości hydrofobowe. Część próbek „K” została poddana teksturyzacji w celu sprawdzenia wpływu chropowatości powierzchni na jej właściwości, W ten sposób powstały próbki kompozytów piaskowanych oznaczone „KP”. Próbki kompozytów piaskowanych są docelowym produktem procesu wytwarzania powłok wysoce hydrofobowych o niskiej adhezji lodu. Są to próbki których właściwości powierzchniowe wynikają zarówno z modyfikacji chemicznej jak i ze struktury powierzchni otrzymanej z optymalnego składu kompozycji poddanego teksturyzacji. Proces otrzymania próbek do badań został przedstawiony na Rysunku 7.



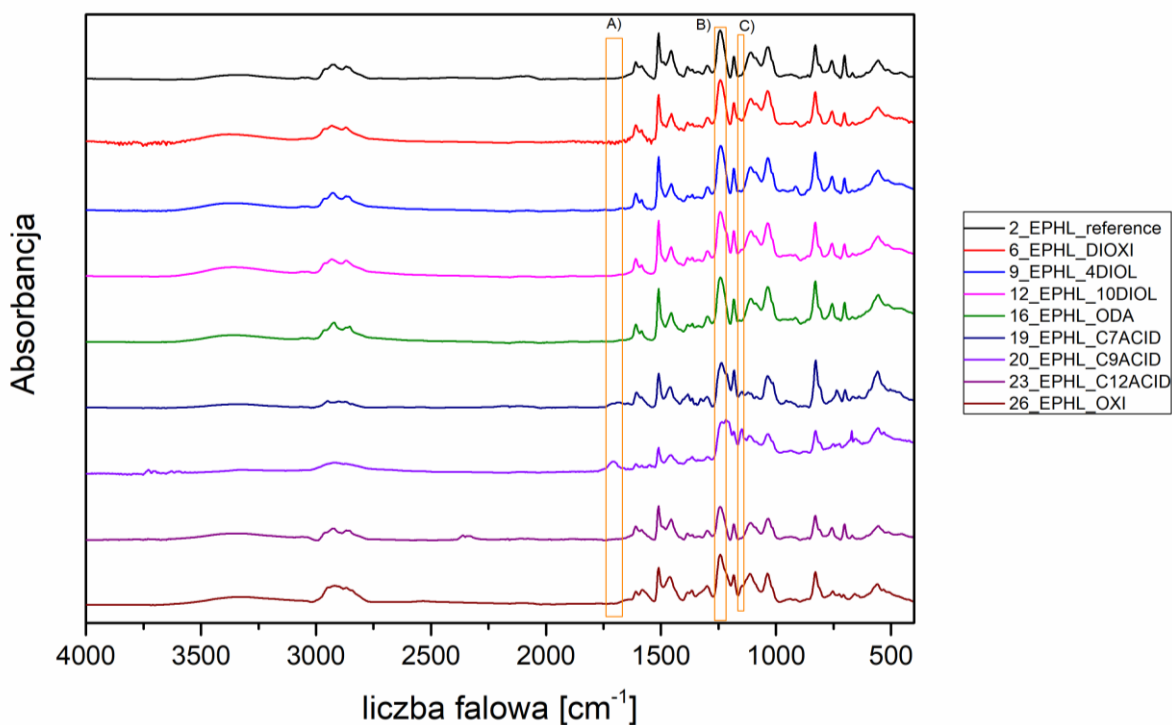
Rysunek 7. Schemat otrzymania próbek w postaci modyfikowanych: żywic, kompozytów oraz kompozytów piaskowanych.

## 7.3 Charakterystyka spektroskopowa i analiza termiczna modyfikowanych żywic

Próbki modyfikowanych żywic oznaczone skrótem „Z” zostały poddane badaniom z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz analizie ich właściwości termicznych. Produkty zostały porównane z materiałami odniesienia (niemodyfikowane żywice), w celu zaobserwowania zmian wynikających z procesu modyfikacji.

### 7.3.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera - FTIR

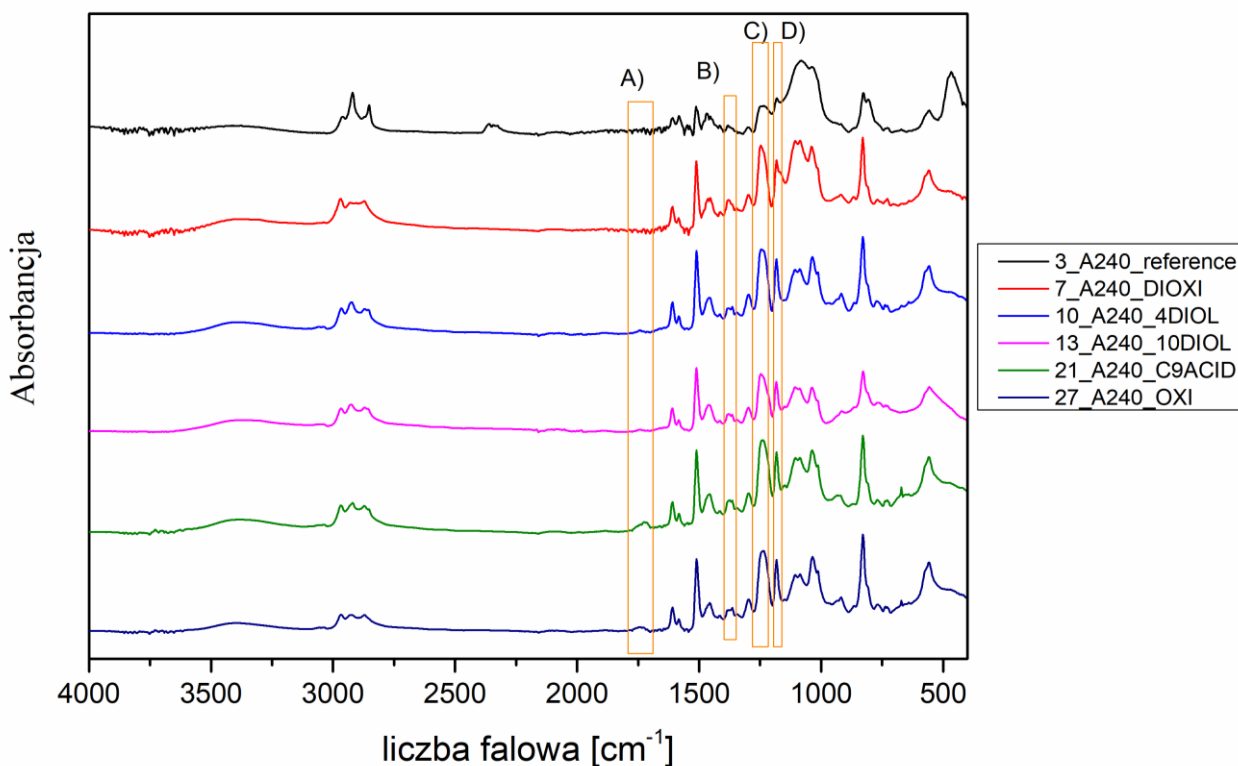
Zmiany w strukturze chemicznej materiału zbadano analizując widma spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, wykonane przy użyciu Spektrofotometru Bruker FTIR Tensor 27. Aparat był wyposażony w przystawkę MIR ATR. Próbki do badań były w formie powłok z usieciowanych żywic, zdeponowanych na szkiełkach mikroskopowych. Zakres widm wynosił od  $450\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Badania zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Zbadano powłoki wykonane z żywic Epoxy Harz L (EPHL), Araldite GY240 oraz Araldite GY250 zarówno niemodyfikowanych i po modyfikacji związkami zestawionymi w Tabeli 8 wcześniej w omawianym rozdziale. Otrzymane widma wraz z analizą przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy EPHL (reference) oraz zmodyfikowanej żywicy EPHL z wybranymi modyfikatorami.

Próbki usieciowanych zmodyfikowanych żywic Epoxy Harz L (EPHL), zostały zestawione na Rysunku 8. Zakresem A) oznaczono maksima w okolicy liczby falowej  $1704\text{ cm}^{-1}$ . Są to wartości odpowiadające drganiom rozciągającym w wiązaniu  $\text{C}=\text{O}$  pochodzącym od grupy karbonylowej [36]. Obserwujemy je tylko w próbkach 19\_EPHL\_C7ACID oraz 20\_EPHL\_C9ACID, które zostały zmodyfikowane fluorowanymi kwasami. Obecność tych maksimów może świadczyć o większej ilości modyfikatora w warstwie powierzchniowej materiału. Również w przypadku tych dwóch próbek widoczny jest większy sygnał piku objętego klamrą C) odpowiadającego grupom  $\text{CF}_2$ . Zakresem B) oznaczono pik w okolicy  $1243\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczny dla usieciowanej żywicy na bazie bisfenolu A/F pochodzące od drgań rozciągających wiązania  $\text{C}-\text{N}$  z środka sieciującego, natomiast wzrost jego intensywności wynika z obecności piku charakterystycznego dla grupy  $\text{CF}_2$  w podobnym zakresie [36]. Jest to zauważalne we wszystkich próbkach za wyjątkiem próbki 16\_EPHL\_ODA (modyfikator nie zawierał atomów fluoru). Zakresem C) oznaczono pik w okolicy liczby falowej  $1115\text{ cm}^{-1}$ . Jest to pik o niskiej intensywności, również odpowiadający grupie funkcyjnej  $\text{CF}_2$ . Niska intensywność jest prawdopodobnie spowodowana niskim stężeniem modyfikatora.



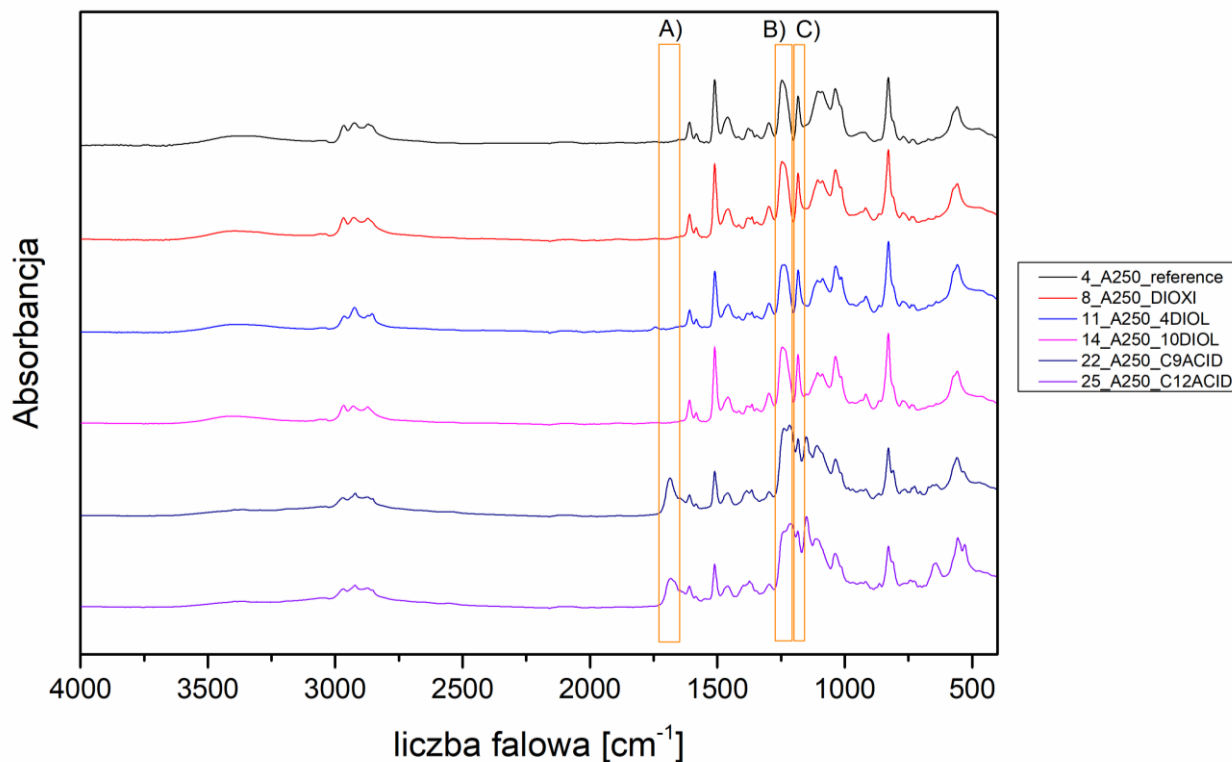


Rysunek 9. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy A240 (reference) oraz zmodyfikowanej żywicy A240 z wybranymi modyfikatorami.

Widma FTIR zmodyfikowanych próbek żywicy Araldite GY240 firmy Huntsman Advanced Materials (A240) przedstawiono na Rysunku 9. W przypadku próbki 21\_A240\_C9ACID oraz 27\_A240\_OXI widoczne są piki w okolicy 1730-1735  $\text{cm}^{-1}$  (zakres A)). Sygnały te pochodzą prawdopodobnie od grupy estrowej COO powstałej po modyfikacji żywicy kwasem karboksylowym oraz w drugim przypadku oksiranem. Zakres B) obejmuje piki w okolicy liczby falowej 1360-1380  $\text{cm}^{-1}$ . Odpowiada on drganiom rozciągającym C-F oraz zginającym C-C. W próbkach po modyfikacji widoczny jest bimodalny pik ok. 1380  $\text{cm}^{-1}$  obecny również w próbce referencyjnej. Pochodzi on prawdopodobnie od grupy metylowej R-CH<sub>3</sub> obecnej w cząsteczce bisfenolu A, natomiast pik ok. 1360  $\text{cm}^{-1}$  wskazuje na drganie rozciągające wiązania C-F, co świadczy o obecności w żywicy fluorowanych modyfikatorów. Zakresy C) oraz D) również obecne w przypadku modyfikacji żywicy EPHL, świadczą o drganiu rozciągającym wiązania C-F (odpowiednio 1245 oraz 1182  $\text{cm}^{-1}$ ).

Na Rysunku 10 zestawiono widma próbek żywicy Araldite GY250 firmy Huntsman Advanced Materials (A250). Zakresem A) oznaczono pik od wiązania karbonylowego przy długości fali 1687  $\text{cm}^{-1}$ . Jest on ponownie tylko dostrzegalny w przypadku związków modyfikowanych fluorowanymi kwasami karboksylowymi. Podobnie jak w poprzednich zestawieniach, widoczny jest niewielki wzrost intensywności przy piku 1245  $\text{cm}^{-1}$  (zakres B))

odpowiadający obecności grupy  $\text{CF}_2$  [36][26]. Podobną sytuację można zaobserwować w przypadku piku przy liczbie falowej  $1184\text{ cm}^{-1}$ , gdzie również można dostrzec drgania rozciągające C-F pochodzące z wyżej wymienionej grupy funkcyjnej (zakres C).



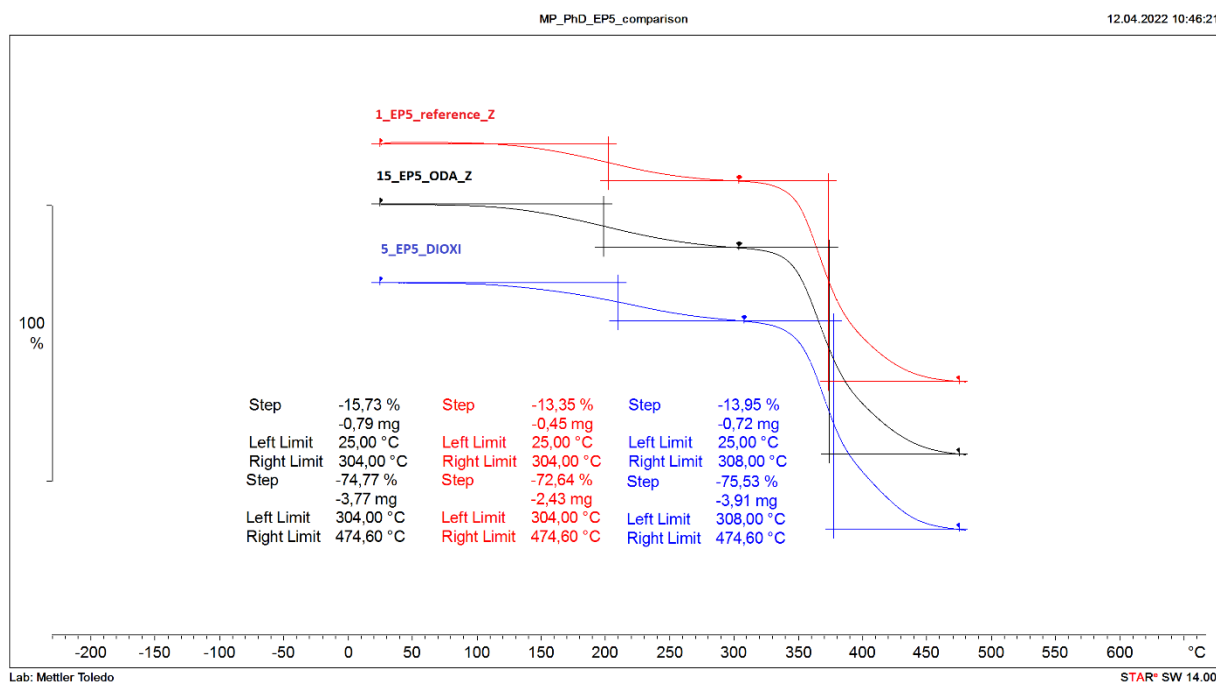
Rysunek 10. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy A250 (reference) oraz zmodyfikowanej żywicy A250 z wybranymi modyfikatorami.

Pomiary FTIR zostały wykorzystane do sprawdzenia poprawności przeprowadzonych modyfikacji oraz obecności modyfikatora w otrzymanych próbkach żywicy modyfikowanych objętościowo. Jednak ze względu na dużą ilość sygnałów od próbki referencyjnej oraz niską zawartość procentową modyfikatora użytego w procesie modyfikacji, trudno jednoznacznie wykazać piki pochodzące jedynie od modyfikatora. Z tego względu w niniejszej pracy odnosząc się do przeglądu literaturowego, oparto analizę widm o wzrost intensywności pików charakterystycznych dla użytych modyfikatorów (ok.  $1250$  oraz ok.  $1180\text{ cm}^{-1}$ ). W oparciu o te obserwacje uznano, że modyfikator wbudował się w chemiczną strukturę żywicy, co potwierdza również brak zmian w hydrofobowym charakterze próbek po piaskowaniu.

### 7.3.2 Analiza termograwimetryczna - TGA

Charakterystyka termiczna materiału została przeprowadzona przy użyciu analizy termograwimetrycznej, wykorzystując aparat TGA 2 firmy Mettler Toledo. Próbki były odpowiednio wycięte i umieszczone w korundowych tyglach. Masa próbki do badania

termograwimetrycznego wynosiła do 5 mg. Pomiary były prowadzone w atmosferze azotu, w zakresie temperaturowym od 25 °C do 460 °C w przypadku żywicy Epidian 5, od 25 °C do 480 °C w przypadku żywicy Epoxy harz L oraz od 25 °C do 600 °C w przypadku żywicy Araldite GY240 oraz GY250. Prędkość ogrzewania wynosiła 10 K · min<sup>-1</sup>. Poniżej przedstawiono termogramy poszczególnych serii próbek oraz tabelę podsumowującą badanie termograwimetryczne.



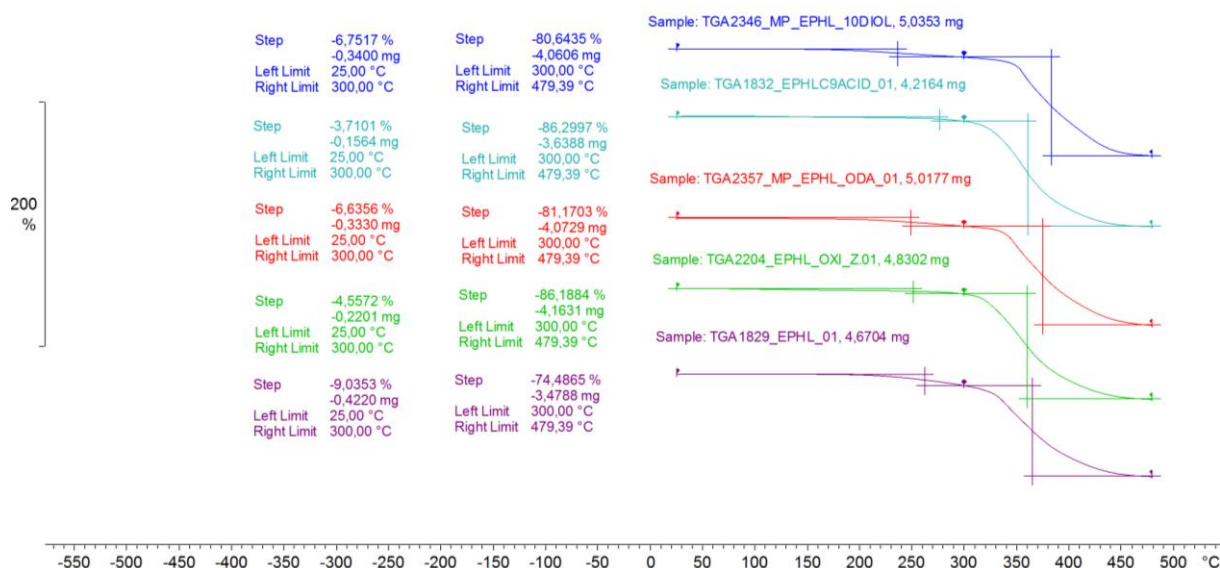
Rysunek 11. Termogramy żywicy na bazie Epidianu 5 modyfikowanego objętościowo.

Na Rysunku 11 przedstawiono termogramy próbek żywicy Epidian 5 po modyfikacji objętościowej oraz próbki referencyjnej (niemodyfikowanej). Jak widać modyfikacja nie wpłynęła na przebieg termogramów. Brak obecności dodatkowego ubytku masy może świadczyć o pełnym przereagowaniu modyfikatora. Jako, że modyfikacja nie wpływa znacząco na przebieg termogramów żywicy Epidian 5, można uznać, że modyfikacja nie obniża stabilności termicznej materiału. Podobieństwo przebiegu degradacji dla powyższych próbek wskazują również wartości T5% oraz T10% - są to parametry opisujące temperaturę przy której nastąpił ubytek odpowiednio 5% oraz 10% masy próbki. Wartości te dla wszystkich 3 próbek mieszczą się w zakresie temperatur 172-187 °C. Ponadto pozostałość po degradacji mieści się w zakresie od 10,47 do 14,70 % masy próbki. Względnie niewielka różnica może wynikać z udziału modyfikatora. Wartości T5%, T10% oraz pozostałość zamieszczono w Tabeli 10.

Tabela 10. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywicy Epidian 5.

Nazwa próbki	T5% [°C]	T10% [°C]	Pozostałość materiału w 460°C [%]
1_EP5_reference_Z	187	236	14,70
5_EP5_DIOXI_Z	187	241	11,48
15_EP5_ODA_Z	172	218	10,47

W przypadku próbek zmodyfikowanej żywicy EPHL, przebieg degradacji również miał charakter dwustopniowy. Ponownie pozwala to przypuszczać, że modyfikacja zaszła zgodnie z założonym mechanizmem. Rysunek 12 zawiera wspomniane termogramy, oraz zakresy w których obserwowane są stopnie degradacji.



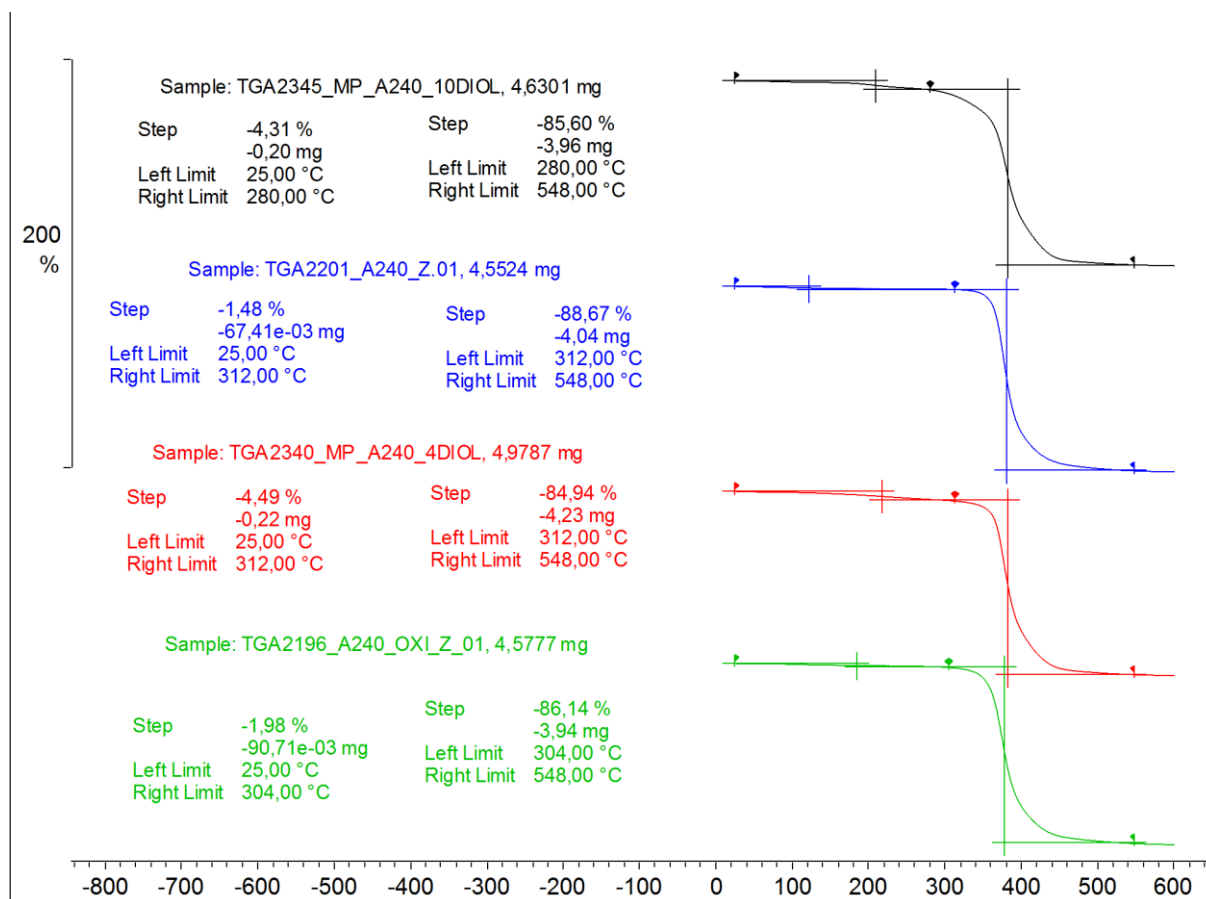
Rysunek 12. Termogramy żywicy na bazie Epoxy harz L modyfikowanego objętościowo.

Tabela 11 przedstawia wpływ obecności modyfikatorów na proces degradacji. Zarówno w przypadku T5% jak i T10% widać wpływ modyfikacji, a dodatek modyfikatora zwiększył temperaturę w której następują wspomniane ubytki. Przesunięcie temperatury ubytku T10% w przypadku próbki 12\_EPHL\_10DIOL\_Z oraz 16\_EPHL\_ODA\_Z, można uznać za niewielkie polepszenie stabilności termicznej materiału. Próbki modyfikowane degradowały również w większym stopniu, pozostawiając mniejszą ilość materiału po zakończeniu badania wynoszącą 17,39% dla żywicy nie modyfikowanej oraz 10,22-13,89% dla próbek modyfikowanych. Powodem może być większa ilość długołańcuchowych cząsteczek organicznych pochodzących od modyfikatora.

Tabela 11. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Epoxy harz L.

Nazwa próbki	T5% [°C]	T10% [°C]	Pozostałość materiału w 480°C [%]
2_EPHL_reference_Z	267	306	17,39
26_EPHL_OXI_Z	304	320	10,22
12_EPHL_10DIOL_Z	285	337	13,89
16_EPHL_ODA_Z	275	331	13,86
20_EPHL_C9ACID_Z	308	324	10,67

Próbki Araldite GY240 również cechują się podobnym przebiegiem degradacji zarówno dla próbki niemodyfikowanej oraz próbek modyfikowanych. W odróżnieniu od żywicy Epidian 5, pierwszy etap degradacji w przypadku tej żywicy jest bardziej przesunięty w kierunku wyższych temperatur. Termogramy przedstawiono na Rysunku 13.



Rysunek 13. Termogramy żywic na bazie Araldite GY 240 modyfikowanego objętościowo.

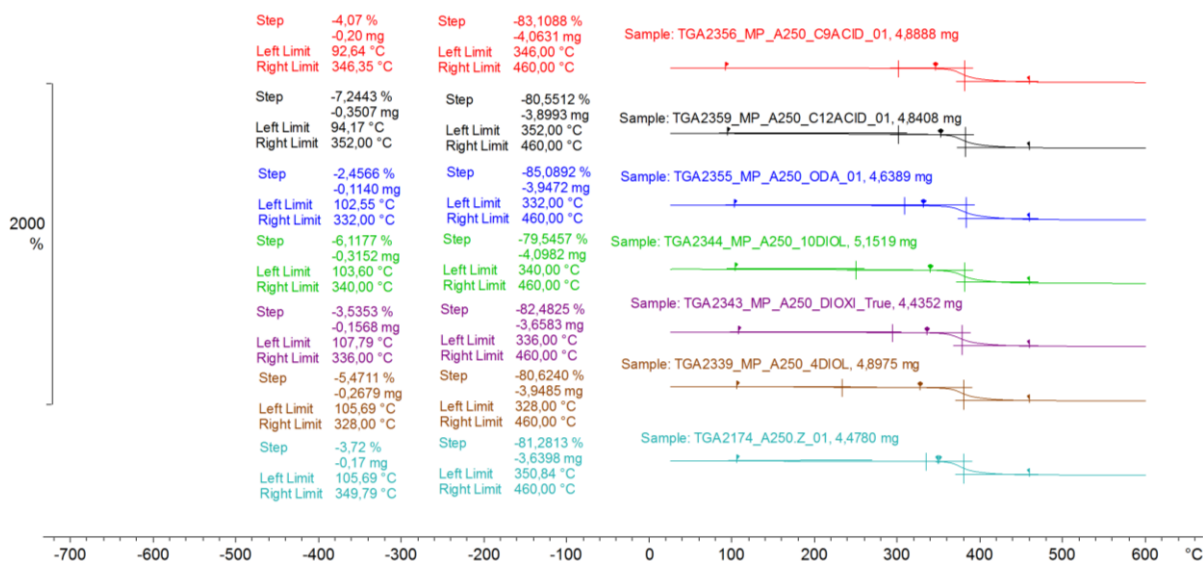
Wyniki zestawione w Tabeli 12 pokazują podobieństwo przebiegu procesu degradacji wśród próbek żywic Araldite GY 240. Zarówno wartości T5% jak i T10% są do siebie zbliżone. Jedynie w przypadku próbki 13\_A240\_10DIOL\_Z widać obniżenie powyższych parametrów,

co może być uznane za niewielki spadek stabilności termicznej materiału. Mimo to pozostałość próbki po degradacji pozostaje podobna zarówno w przypadku próbek modyfikowanych jak i próbki referencyjnej.

Tabela 12. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywicy Araldite GY240.

Nazwa próbki	T5% [°C]	T10% [°C]	Pozostałość materiału w 600°C [%]
3_A240_reference_Z	353	362	9,34
10_A240_4DIOL_Z	325	358	10,10
13_A240_10DIOL_Z	292	328	9,63
27_A240_OXI_Z	342	355	11,34

Na Rysunku 14 zestawiono termogramy próbek żywicy Araldite GY250. Termogramy po modyfikacji wskazują na brak wpływu modyfikacji na zmiany przebiegu procesu degradacji. Ponownie dwustopniowy przebieg degradacji może świadczyć o braku pozostałości nieprzereagowanego modyfikatora.



Rysunek 14. Termogramy żywic na bazie Araldite GY 250 modyfikowanego objętościowo.

Po przeanalizowaniu parametrów T5% można uznać że niewielkie zmiany stabilności termicznej zaszły jedynie w przypadku próbek modyfikowanych związkami z grupy dioli (11\_A250\_4DIOL\_Z oraz 14\_A250\_10DIOL\_Z). Jednak wyniki dla parametru T10% wskazują, że zmiana stabilności w przypadku 10 % materiału pozostaje bez zmian przy każdej modyfikacji. Ze względu na taki sam przebieg degradacji przy 10 % można uznać, że modyfikacja diolami wpływa nieznacznie na przyspieszenie zajścia degradacji. W kwestii

pozostałości materiału po przeprowadzonym badaniu, można stwierdzić, że dodatek modyfikatora sprawia, że próbki degradują w większym stopniu, pozostawiając mniejszy udział części nieorganicznej. Powyższe obserwacje zestawione zostały w Tabeli 13.

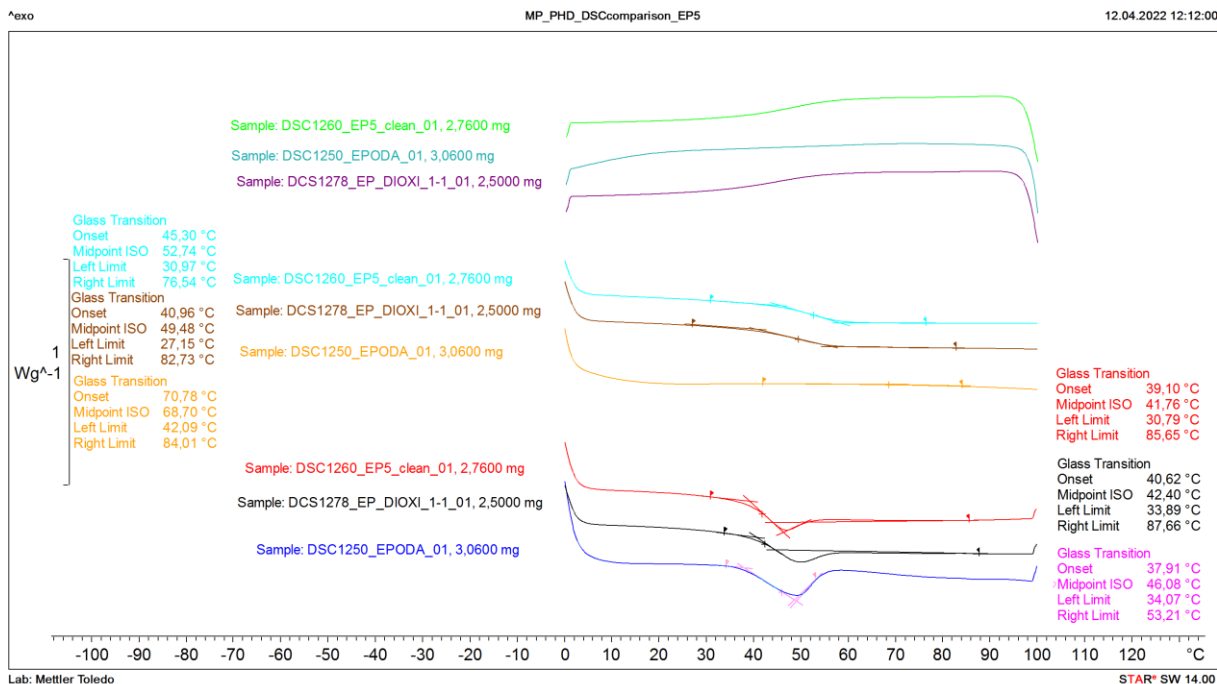
*Tabela 13. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Araldite GY250.*

Nazwa próbki	T5% [°C]	T10% [°C]	Pozostałość materiału w 600 °C [%]
4_A250_reference_Z	354	364	12,46
11_A250_4DIOL_Z	313	354	10,90
8_A250_DIOXI_Z	343	357	10,73
14_A250_10DIOL_Z	317	355	11,08
18_A250_ODA_Z	350	362	9,01
22_A250_C9ACID_Z	350	362	9,45
25_A250_C12ACID_Z	336	359	9,01

Podsumowując, wyniki uzyskane przy użyciu analizy termogravimetrycznej pokazują, że modyfikacja objętościowa nie wpływa znacząco na stabilność termiczną materiału. Nie zaobserwowano zmiany przebiegu termogramów dla żywicy modyfikowanej w porównaniu z żywicą nie modyfikowaną. Niewielkie zmiany wartości parametrów T5% oraz T10% świadczą o przesunięciu temperatury początku degradacji, w większości przypadków są to zmiany w zakresie 10-60 °C (parametr T5%) oraz 10-30°C (parametr T10%), powyższe zmiany mogą być istotne dla materiałów pracujących w temperaturach powyżej 250 °C. Jako że materiały opisywane w niniejszej pracy docelowo nie będą pracowały w zakresie temperatur przekraczającym 250 °C, można w przybliżeniu uznać, że modyfikacja objętościowa wybranymi modyfikatorami nie wpływa niekorzystnie na stabilność termiczną materiału pod kątem zastosowania ich w pasywnych systemach antyoblodzeniowych.

### 7.3.3 Różnicowa Kalorymetria Skaningowa – DSC

Przemiany fazowe wytworzonych próbek zostały przebadane przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej. Pomiar był przeprowadzony w aparacie Mettler Toledo DSC1 firmy Mettler Toledo. Próbki do pomiaru były wycięte a ich masa wynosiła do 3,5 mg. Do pomiaru użyto jednorazowych tygli aluminiowych tego samego producenta. Badania były przeprowadzone w atmosferze azotu w zakresie temperaturowym od 0 °C do 100 °C. Prędkość grzania i chłodzenia wynosiła 10 °C / min<sup>-1</sup>. Pomiar przeprowadzono w trybie ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie.



Rysunek 15. Zestawienie krzywych DSC dla próbek modyfikowanych żywicy Epidian 5 (od góry: chłodzenie, drugie grzanie, pierwsze grzanie).

Na Rysunku 15 zestawiono krzywe DSC próbek żywicy Epidian 5, niemodyfikowanej oraz zmodyfikowanych. Podczas pierwszego grzania w okolicy przejścia szklistego widoczny jest pik związany z relaksacją naprężeń wywołanych podczas sieciowania [37]. Przejście szkliste, zaobserwowane podczas pierwszego grzania, występuje w niższej temperaturze 41,8 °C, 42,4 °C oraz 46,0 °C dla kolejno żywicy niemodyfikowanej EP5\_Ref oraz zmodyfikowanej EP5\_DIOXI\_Z, jak również EP5\_ODA\_Z. Może to wynikać z większej gęstości usieciowania (crosslink density), tak jak sugeruje Miccio z zespołem [33]. W wyniku relaksacji podczas drugiego grzania pik nie występuje i w tym przypadku temperatura przejścia szklistego przesuwa się do wyższych temperatur odpowiednio 52,7 °C, 49,5 °C, 68,7 °C. Należy tutaj również zwrócić uwagę na przesunięcie temperatury przejścia szklistego w przypadku próbki EP5\_ODA\_Z. Przejście przesunęło się o 10 stopni więcej niż pozostałe próbki oraz jego przebieg był mniej widoczny. Powodem może być sam modyfikator, który posiada długie łańcuchy (18 atomów węgla). Przejście szkliste związane jest z ruchem makrocząsteczek, natomiast modyfikacja długołańcuchowym węglowodorem przesuwa temperaturę przejścia szklistego w kierunku wyższych temperatur, co może być spowodowane wzrostem długości łańcucha makrocząsteczki żywicy [38].



Tabela 14. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy EPHL.

Nazwa próbki	T <sub>g</sub> -pierwsze ogrzewanie [°C]	T <sub>g</sub> -drugie ogrzewanie [°C]
2_EPHL_REF_Z	37,9	43,8
9_EPHL_4DIOL_Z	36,9	39,3
12_EPHL_10DIOL_Z	35,5	37,8
16_EPHL_ODA_Z	59,4	65,3
20_EPHL_C9ACID_Z	52,9	49,0
23_EPHL_C12ACID_Z	48,9	48,0
26_EPHL_OXI_Z	39,5	49,4

W Tabeli 14 zestawiono przejścia szkliste próbek żywicy modyfikowanych Epoxy harz L wraz z próbką referencyjną. Podobnie jak w przypadku modyfikacji żywicy Epidian 5, próbka modyfikowana przy użyciu oktadecylaminy (ODA) wykazuje przesunięte przejście szkliste w kierunku wyższych temperatur, ponownie ze względu na długość modyfikatora. Modyfikatory na bazie dioli (4DIOL oraz 10DIOL) nie wpływają na temperaturę przejścia szklistego. W przypadku EPHL\_C9ACID i EPHL\_C12ACID oraz EPHL\_OXI, T<sub>g</sub> przesuwa się w kierunku wyższych temperatur, co również jest pośrednio związane ze wzrastającą długością łańcuchów cząsteczek modyfikatorów (kolejno 9, 12 i 11 atomów węgla), ale drugim powodem może być fakt, że kwasy oraz oksirany mogą zwiększać gęstość sieciowania, jako, że są grupami funkcyjnymi biorącymi udział w procesie sieciowania [35].

Tabela 15. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy A240.

Nazwa próbki	T <sub>g</sub> -pierwsze ogrzewanie [°C]	T <sub>g</sub> -drugie ogrzewanie [°C]
3_A240_reference_Z	54,2	58,2
10_A240_4DIOL_Z	47,0	58,2
13_A240_10DIOL_Z	50,6	58,0
27_A240_OXI_Z	60,0	61,9

Zestawione wyniki próbek żywicy Araldite GY 240 (A240) również wskazuje na niewielką zmianę przejścia szklistego w przypadku wykorzystania modyfikatora OXI (próbka A240\_OXI). Ponownie modyfikacja diolami nie przyniosła zmian w temperaturach przejścia szklistego. Powyższe wyniki zestawiono w Tabeli nr 15.

Tabela 16. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy A250.

Nazwa próbki	T <sub>g</sub> -pierwsze ogrzewanie [°C]	T <sub>g</sub> -drugie ogrzewanie [°C]
4_A250_reference_Z	54,0	60,2
8_A250_DIOXI_Z	43,4	49,3
11_A250_4DIOL_Z	46,4	47,4
14_A250_10DIOL_Z	48,0	51,1
18_A250_ODA_Z	39,8	44,0
22_A250_C9ACID_Z	45,7	49,8

W Tabeli 16 zestawiono wartości temperatur przejść szklistych dla krzywych DSC zmodyfikowanych żywic Araldite GY 250. W tym przypadku próbka referencyjna posiada przejście szkliste w 60,2 °C (54,0 °C w pierwszym ogrzewaniu) i jest to najwyższa wartość spośród próbek, co oznacza że modyfikacja żywicy A250 obniża próg temperaturowy dla witrifikacji. Powodem może być obniżenie gęstości usieciowania żywicy przez obecność zmodyfikowanych łańcuchów.

Analizując badania wykonane różnicową kalorymetrią skaningową, nie zaobserwowano zmian w przebiegu krzywych po modyfikacji, poza niewielkimi przesunięciami temperatur przejścia szklistego. Dlatego można uznać, że modyfikacja nie wpływa znacząco na charakterystykę termiczną materiału, jednak należy zwrócić uwagę że zmiana właściwości materiału zachodzi przy temperaturach ok. 40 °C (najniżej w 36,9 °C dla próbki 9\_EPHL\_4DIOL\_Z). W przypadku stosowania opisywanego rozwiązania do materiałów opóźniających zamarzanie, zmiany temperatury przejścia szklistego są jednak nie istotne, gdyż żadna z modyfikacji nie obniża temperatury zeszklenia nawet poniżej temperatury pokojowej.

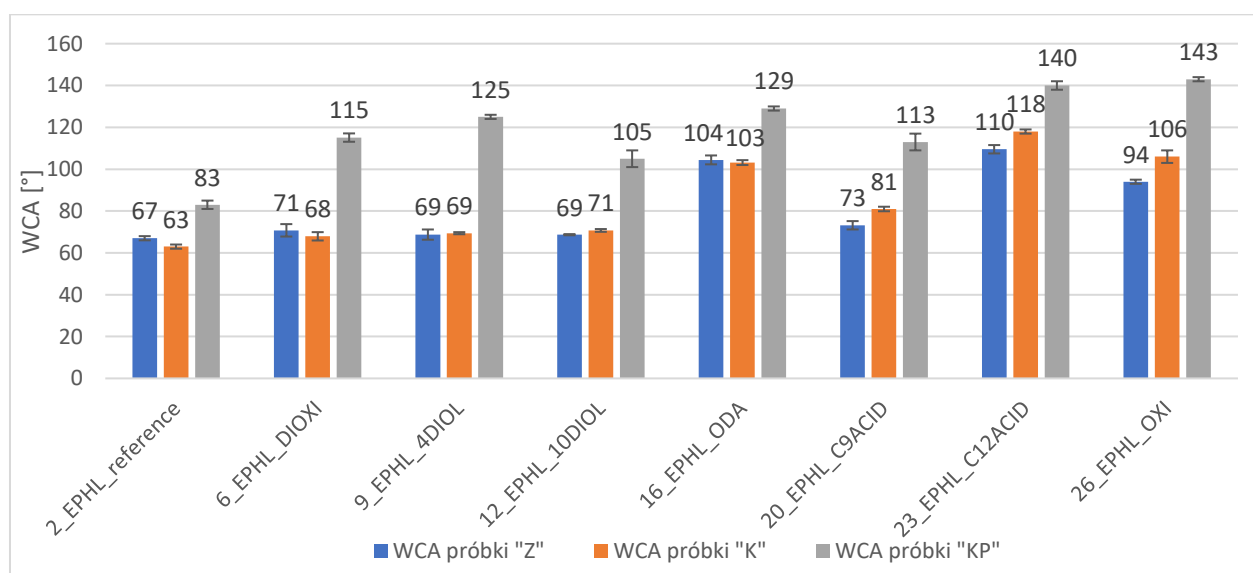
## 8. Właściwości otrzymanych materiałów i dyskusja

W obecnym rozdziale zebrane zostały wyniki badań opisujących właściwości materiałów otrzymanych w trakcie modyfikacji objętościowej. Badania te obejmują pomiary zwilżalności, testy odporności na warunki atmosferyczne oraz ich wpływ na zwilżalność materiału. Ponadto pomiary adhezji lodu, będące obok pomiarów zwilżalności głównym przedmiotem badań. Dodatkowo wykonano pomiary właściwości mechanicznych, poprzez wykonanie testów zużycia erozyjnego, tarciovych oraz odporności na zginanie metodą trójpunktową. W ostatnim segmencie przedstawiono rezultaty badań aplikacyjnych finalnie wybranych materiałów oraz wnioski podsumowujące badania będące obiektem pracy doktorskiej.

## 8.1. Pomiary zwilżalności

### 8.1.1 Pomiary kąta zwilżania

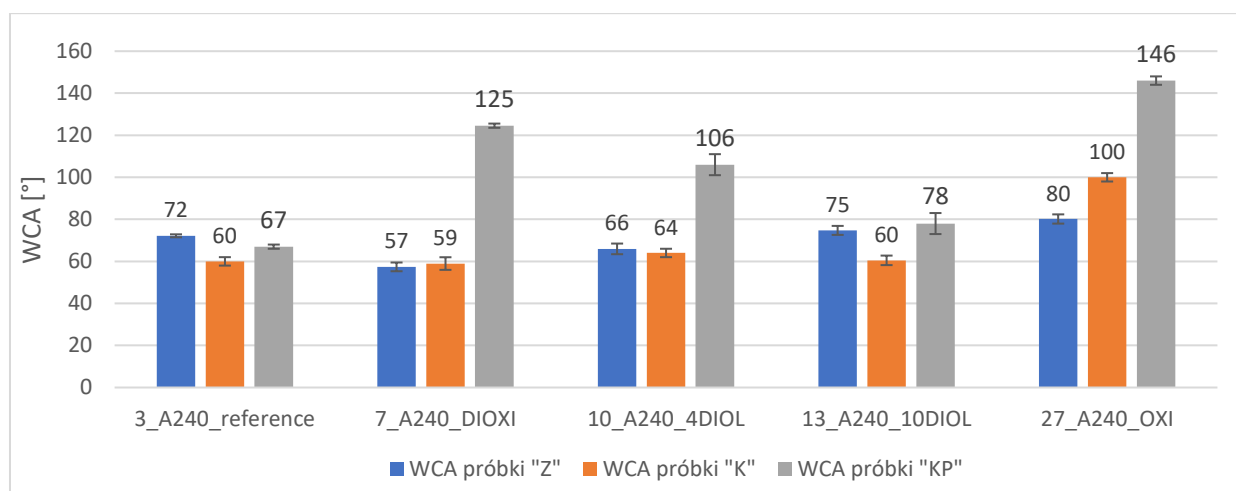
Zwilżalność otrzymanych materiałów została określona na podstawie przeprowadzonych pomiarów kąta zwilżania dla wody (WCA) oraz pomiarów swobodnej energii powierzchniowej (SFE). Badania zostały przeprowadzone przy użyciu goniometru (DataPhysics OCA 35). W celu wykonania pomiaru swobodnie zawieszona kropla wody o objętości 5 $\mu$ l została osadzona na powierzchni próbki w co najmniej 5 miejscach, w celu sprawdzenia, czy powierzchnia próbek jest homogeniczna. Uzyskane wyniki cechowały się niewielkim odchyleniem standardowym, co świadczy o jednorodności badanych powierzchni (Rys. 15).



Rysunek 16. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy EPHL za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12\_ACID oraz OXI.

Wartości kąta zwilżania uzyskane dla próbek wykonanych z objętościowo modyfikowanej i niemodyfikowanej żywicy EpoxyHarz L firmy R&G Faserverbundwerkstoffe, zostały zestawione Rysunku 16. Próbki bez napelniaczy („Z”) wytworzone z wykorzystaniem modyfikatorów: DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz C9ACID, nie wykazują znaczącej poprawy hydrofobowości w stosunku do niemodyfikowanej żywicy EPHL (wzrost hydrofobowości wynosi od 2° do 6°). W przypadku niepiaskowanych kompozytów („K”) wzrost hydrofobowości względem próbki referencyjnej tego samego rodzaju jest bardziej widoczny i wynosi od 5° do nawet 20°. Największą poprawę właściwości hydrofobowych obserwowano dla próbek modyfikowanych kompozytów teksturowanych („KP”) (wzrost

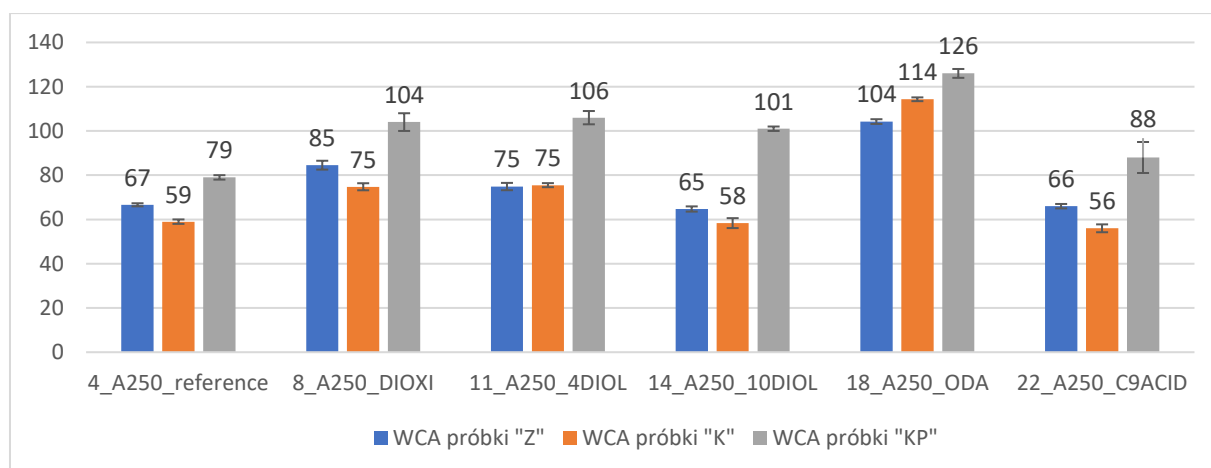
wartości WCA od 20° do 40° względem niemodyfikowanych próbek referencyjnych piaskowanego kompozytu). Znaczący wzrost wartości WCA widoczny dla próbek modyfikowanych piaskowanych kompozytów, wynika z wpływu chropowatości w nano- i mikro- skali na wartość WCA dla próbek hydrofobowych. Jest to efekt znany w literaturze. W przypadku próbek modyfikowanej żywicy EPHL oznaczonych jako „Z” modyfikowanych przy użyciu ODA, C12ACID, OXI (16\_EPHL\_ODA, 23\_EPHL\_C12ACID oraz 26\_EPHL\_OXI) efekt modyfikacji w postaci wzrostu hydrofobowości w stosunku do próbki referencyjnej niemodyfikowanej żywicy jest wyraźnie widoczny. W przypadku kompozytów niepiaskowanych również widoczna jest tendencja wzrostowa wartości WCA z 63° dla próbki referencyjnej do wartości 103°-118° dla próbek modyfikowanych powyższymi modyfikatorami. Natomiast próbki modyfikowanych kompozytów po teksturyzacji osiągają wartości WCA od 129° do 143°. Jest to wyraźna zmiana, a w szczególności należy zwrócić uwagę na próbkę 26\_EPHL\_OXI (wartość WCA około 146°).



Rysunek 17. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A240 za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, oraz OXI.

Na Rysunku 17 zestawiono wyniki pomiarów kąta zwilżania dla próbek żywicy Araldite 240 (A240). Do modyfikacji żywicy A240 wybrano modyfikatory 4DIOL, 10DIOL, DIOXI oraz OXI. Podobnie jak w poprzednich przypadkach próbki modyfikowane porównano odpowiednio z próbkami referencyjnymi (niemodyfikowanymi) w postaci żywicy „Z”, kompozytu „K” oraz kompozytu piaskowanego „KP”. Najbardziej zadowalające efekty ponownie przyniosła modyfikacja objętościowa przy użyciu modyfikatora OXI (próbka 27\_A240\_OXI). W tym przypadku osiągnięto najwyższe wartości kąta zwilżania zarówno w przypadku próbki „Z”, „K” jak i „KP”. W szczególności należy zwrócić uwagę

na modyfikowany OXI kompozyt po teksturyzacji (WCA wynoszące  $146^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ). W przypadku pozostałych próbek, jedynie modyfikowane kompozyty piaskowane („KP”) wykazują znaczącą poprawę właściwości hydrofobowych. Zaobserwowano brak znaczącego wpływu na hydrofobowość w przypadku próbek „Z” oraz „K” dla modyfikatorów DIOXI, 4DIOL oraz 10DIOL. Powodem może być mniejsza ilość modyfikatora w wierzchniej warstwie próbek, wynikająca z migracji cięższych cząsteczek modyfikatora w głąb próbki w trakcie procesu sieciowania, bądź struktura chemiczna modyfikatorów wpływająca na zachodzące reakcje chemiczne.

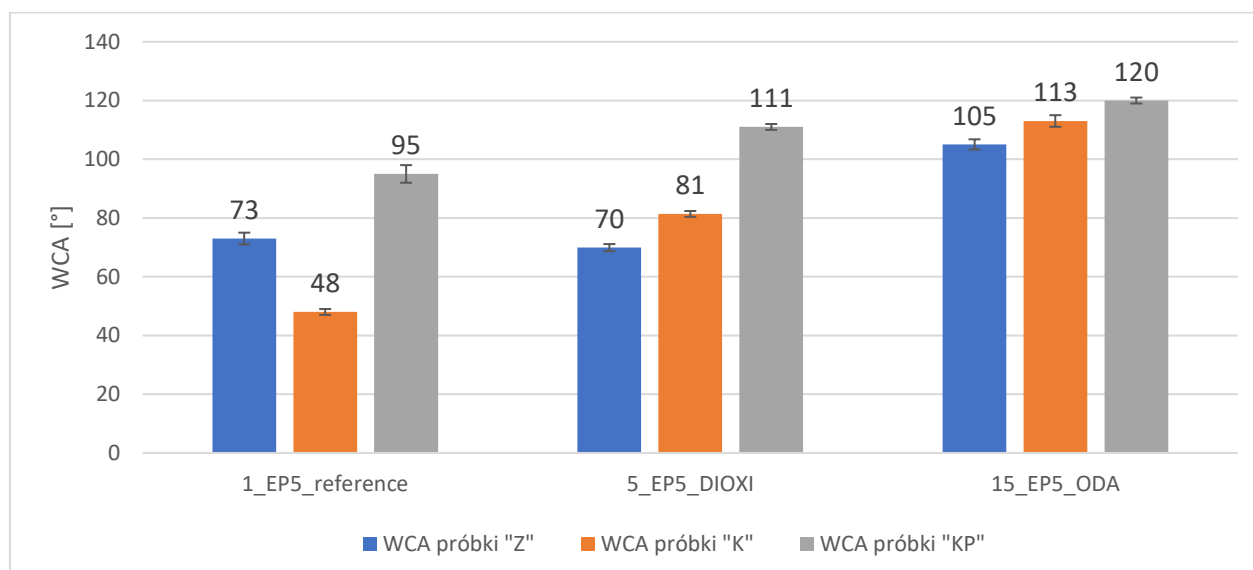


Rysunek 18. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A250 za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA oraz C9ACID.

Rezultaty pomiarów wartości kąta zwilżania dla wybranych próbek żywicy Araldite GY 250 zestawiono na Rysunku 18. W przypadku tej żywicy wyniki również różnią się dla modyfikowanych próbek bez napełniaczy względem kompozytowych. Próbki 8\_A250\_DIOXI, 11\_A250\_4DIOL oraz 18\_A250\_ODA wykazują wzrost wartości kąta zwilżania w każdym wariancie („Z”, „K” i „KP”). W szczególności należy zwrócić uwagę na próbkę żywicy modyfikowaną przy użyciu ODA (WCA powyżej  $100^{\circ}$ , a w przypadku kompozytu piaskowanego  $126^{\circ}$ ). Powód może być związany z długością łańcucha węglowego w cząsteczce ODA (18 atomów węgla) co pozwala na wbudowanie w strukturę chemiczną żywicy długich alifatycznych niepolarnych łańcuchów, obniżających zwilżalność materiału. W przypadku żywic bez napełniaczy, jedynie próbki 14\_A250\_10DIOL oraz 22\_A250\_C9ACID nie przyniosły zadowalających rezultatów, a ich powierzchnie cechowały się wartościami WCA zbliżonymi do próbki referencyjnej (WCA ok.  $66^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ). W przypadku próbek kompozytów widoczny jest podobny trend - WCA nie zmienia się drastycznie przed

poddaniem teksturyzacji. Jest to prawdopodobnie związane z migracją zmodyfikowanych łańcuchów w głąb powłoki oraz wpływem chropowatości na właściwości hydrofobowe wytworzonych próbek, gdyż po teksturyzacji efekt modyfikacji jest widoczny, a w przypadku tych próbek, WCA po piaskowaniu zmodyfikowanego kompozytu („KP”) wynosi od 88° do 126°.

Modyfikacja żywicy Epidian 5 została wykonana z użyciem modyfikatorów DIOXI oraz ODA, jako dodatkowa opcja pozwalająca sprawdzić skuteczność modyfikacji objętościowej dla tego rodzaju żywicy.



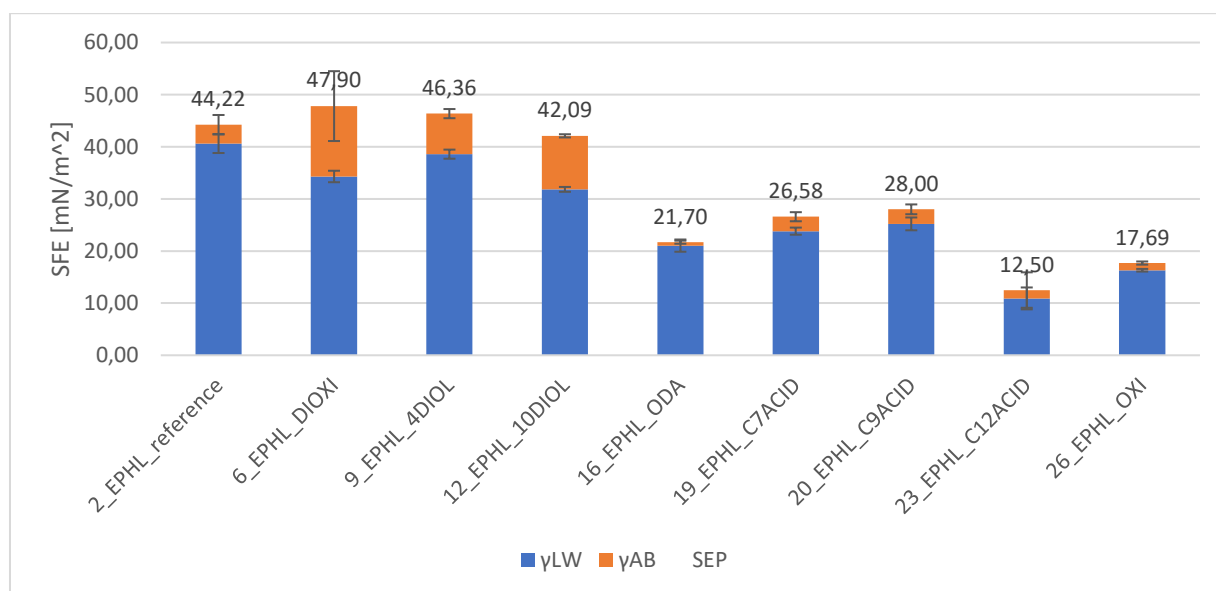
Rysunek 19. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy Epidian 5 za pomocą modyfikatorów DIOXI oraz ODA.

Na Rysunku 19 przedstawione zostały wyniki pomiarów kąta zwilżania dla próbek na bazie żywicy Epidian 5. Widoczny wzrost kąta zwilżania dla próbek modyfikowanych oznacza, że modyfikacja przyniosła zamierzony rezultat i poprawiła hydrofobowość otrzymanych z żywicy Epidian 5 powłok. W przypadku próbek bez napelniaczy („Z”) widać znacznie większą wartość WCA dla próbki modyfikowanej przy użyciu ODA (ok. 30° wyższa niż dla próbki referencyjnej), natomiast w przypadku modyfikatora DIOXI wartość kąta zwilżania pozostaje zbliżona do wartości uzyskanej dla próbki referencyjnej ( $70^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ). Sytuacja zmienia się po dodaniu napelniaczy (próbka „K”), w tym przypadku oba modyfikatory przynoszą wzrost hydrofobowości dla wytworzonych z ich udziałem próbek: uzyskane wartości WCA to kolejno  $81^{\circ} \pm 1^{\circ}$  oraz  $113^{\circ} \pm 2^{\circ}$  względem materiału referencyjnego w postaci niemodyfikowanego kompozytu żywicy Epidian 5. Po teksturyzacji kompozytu na bazie modyfikowanej żywicy Epidian 5 („KP”), próbki wykonane z wykorzystaniem obu

modyfikatorów wykazują wyższe wartości kąta zwilżania od próbki referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy epidian 5) o ok. 16-25°. Można więc uznać że modyfikatory wpływają na wzrost właściwości hydrofobowych materiałów kompozytowych wykonanych z żywicy Epidian 5.

### 8.1.2. Swobodna energia powierzchniowa

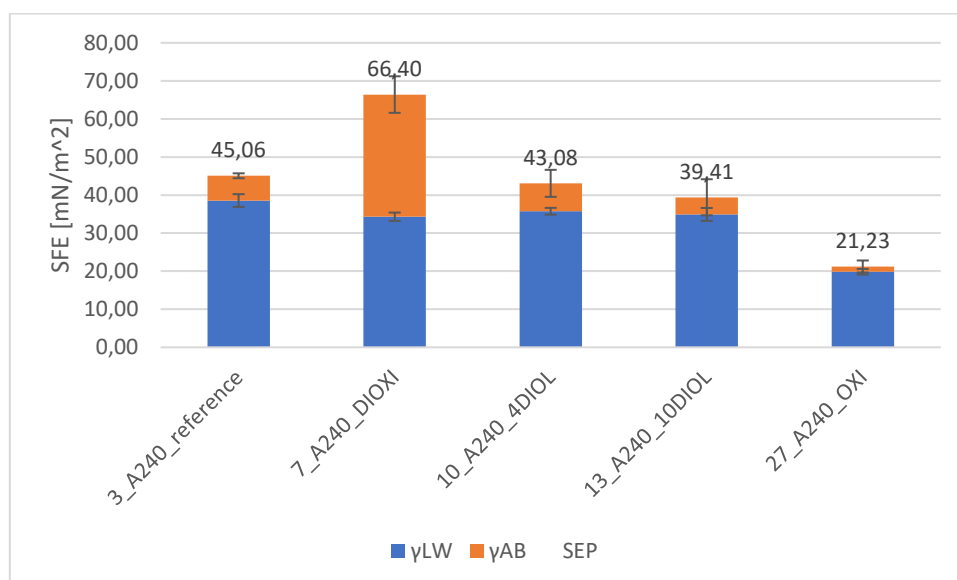
W celu sprawdzenia które z oddziaływań przeważają w procesie zwilżania powierzchni próbek, wykonano pomiary swobodnej energii powierzchniowej (SFE). Wykonane badania pozwoliły na ocenę udziału składowych swobodnej energii powierzchniowej: składowej LW - związanej z oddziaływaniami dalekiego zasięgu oraz składowej AB – odpowiedzialnej za oddziaływania kwasowo-zasadowe w procesie zwilżania wytworzonych próbek. Do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej wybrano metodę van Oss-Gooda. Wykonano pomiary wartości kąta zwilżania dla trzech cieczy: wody (ciecz polarna), diiodometanu (ciecz apolarna) oraz gliceryny (ciecz bipolarna) w 5 miejscach na próbce dla każdego rodzaju cieczy. Krople każdej z cieczy, o objętości 5 $\mu$ l postawiono na gładkiej powierzchni próbki żywicy, nie zawierającej napełniaczy („Z”) przy użyciu goniometru (DataPhysics OCA 35).



Rysunek 20. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy EPHL za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C7ACID, C9ACID C12ACID oraz OXI.

W przypadku wyników SFE dla próbek modyfikowanej żywicy EPHL zestawionych na Rysunku 20, widać, że modyfikacje z użyciem DIOXI, 4DIOL oraz C10DIOL powodują

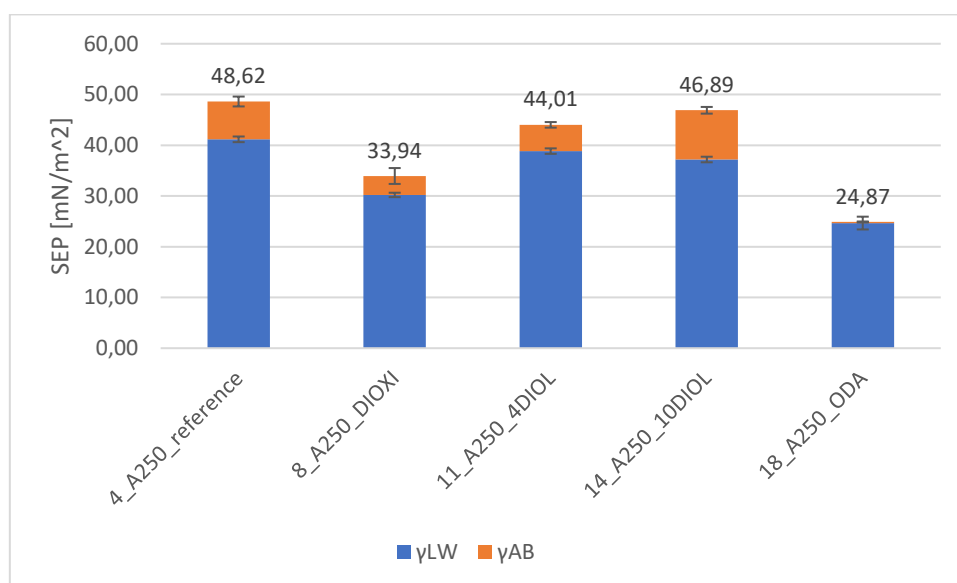
wzrost wartości składowej kwasowo-zasadowej. Wszystkie trzy modyfikatory posiadają w swojej cząsteczce dwie reaktywne grupy funkcyjne (karboksylowe oraz hydroksylowe) na przeciwległych krańcach łańcucha węglowego, w związku z tym istnieje możliwość, że cząsteczka modyfikatora wbuduje się tylko za pomocą jednej z dwóch grup funkcyjnych w strukturę chemiczną żywicy. Druga grupa funkcyjna będzie niezwiązana w objętości materiału, co może wpłynąć na zwiększenie tendencji do tworzenia się wiązań wodorowych między wspomnianymi niezwiązanymi grupami funkcyjnymi na powierzchni materiału a kroplą wody. Wynikiem tego jest wzrost swobodnej energii powierzchniowej. W przypadku pozostałych modyfikacji następuje spadek wartości składowej AB. Największy spadek wartości składowej AB został zaobserwowany w przypadku próbek 16\_EPHL\_ODA oraz 26\_EPHL\_OXI, a nieco mniejszy dla próbek modyfikowanych związkami posiadającymi pojedynczą grupę karboksylową (C7ACID, C9ACID oraz C12ACID). Dodatek każdego modyfikatora obniżył składową dyspersyjną (LW) wytworzonych próbek., Powodem jest obecność długich łańcuchów fluorowanych oraz w przypadku ODA – alkilowych. Zarówno grupy  $CF_2$  oraz  $CH_2$  obecne w tych modyfikatorach obniżają swobodną energię powierzchniową, jednocześnie obniżając zwilżalność powierzchni wytworzonych próbek. W przypadku użycia modyfikatorów posiadających jedną reaktywną grupę funkcyjną (ODA, C7ACID, C9ACID, C12ACID oraz OXI) modyfikacja EPHL przyniosła zamierzony efekt i znacznie niższe wartości swobodnej energii powierzchniowej.



Rysunek 21. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A240 za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz OXI.



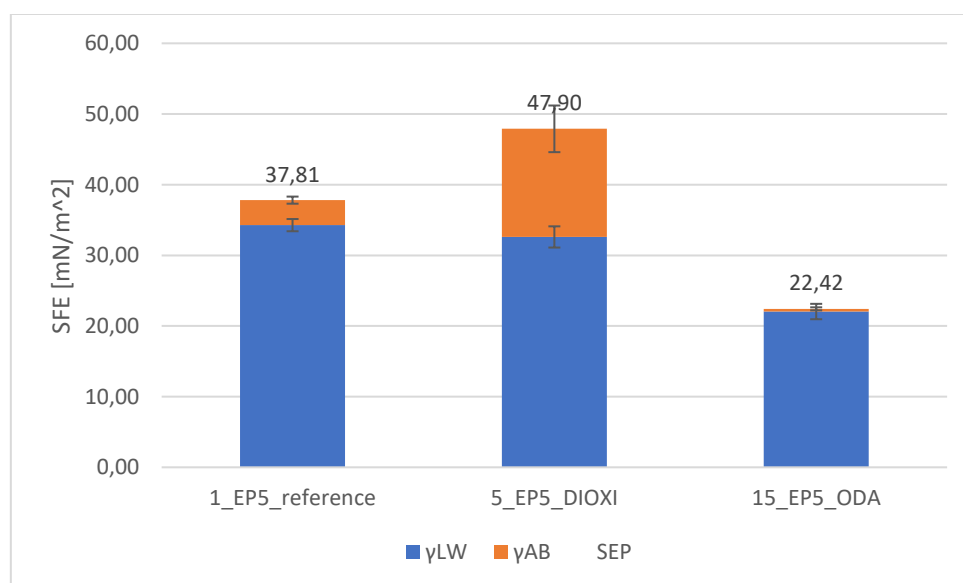
Wartości swobodnej energii powierzchniowej dla próbek modyfikowanej i niemodyfikowanej żywicy Araldite GY 240 (A240) zestawiono na Rysunku 21. Podobnie jak w poprzednich przypadkach wykorzystanie modyfikatora DIOXI do modyfikacji żywicy A240 spowodowało wzrost wartości składowej kwasowo-zasadowej SFE, w rezultacie czego swobodna energia powierzchniowa materiału wzrosła do 66,4 mN/m<sup>2</sup>, w porównaniu z próbką referencyjną niemodyfikowanej żywicy (45,1 mN/m<sup>2</sup>). Oznacza to wzrost zwilżalności modyfikowanego materiału względem próbki niemodyfikowanej żywicy. W przypadku pozostałych próbek po modyfikacji, swobodna energia powierzchniowa zmalała nawet do 21,2 mN/m<sup>2</sup> w przypadku próbki modyfikowanej OXI. Ponownie widoczna jest niska skuteczność modyfikacji związkami zawierającymi dwie reaktywne grupy funkcyjne (DIOXI, 4DIOL, 10DIOL). Wzrost udziału składowej kwasowo zasadowej AB był szczególnie widoczny jedynie w przypadku próbki 7\_A240\_DIOXI. W przypadku pozostałych próbek, nie obserwowano tak dużego wzrostu składowej kwasowo-zasadowej swobodnej energii powierzchniowej.



Rysunek 22. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A250 za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz ODA.

Rysunek 22 przedstawia zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej dla próbek niemodyfikowanej i modyfikowanej za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz ODA żywicy Araldite GY 250. W przypadku próbek tej żywicy wszystkie modyfikacje przyczyniły się do spadku wartości swobodnej energii powierzchniowej w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy (próbka referencyjna). Ponownie modyfikatory posiadające dwie reaktywne grupy funkcyjne wpłynęły mniej korzystnie na uzyskane wartości SFE,

w przeciwieństwie do modyfikatora posiadającego jedną reaktywną grupę funkcyjną (ODA). Modyfikacja związkiem ODA spowodowała znaczne obniżenie kwasowo-zasadowej składowej swobodnej energii powierzchniowej wytworzonej próbki w porównaniu z próbką referencyjną oraz podobnie jak w przypadku pozostałych żywic przyczyniła się do skutecznego obniżenia zwilżalności próbki.



Rysunek 23. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy Epidian 5 za pomocą OXI i ODA.

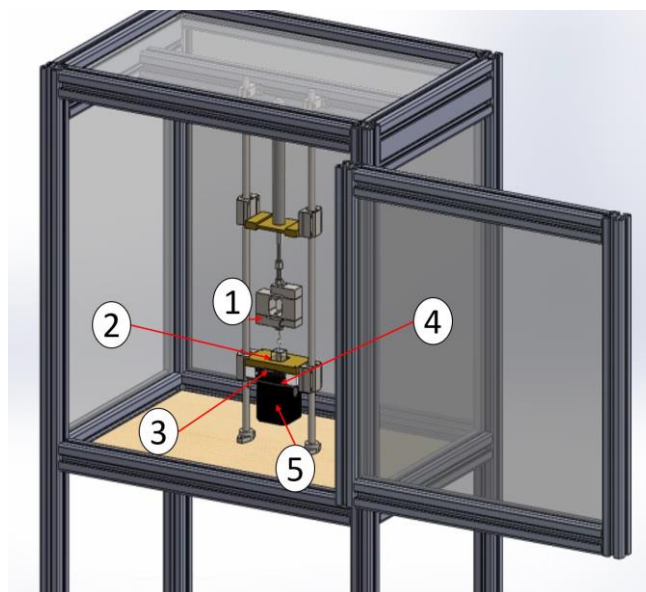
Rysunek 23 zawiera zestawienie wyników pomiaru swobodnej energii powierzchniowej dla próbek modyfikowanej i niemodyfikowanej żywicy Epidian 5. W przypadku modyfikacji objętościowej żywicy Epidian 5 za pomocą DIOXI i ODA widoczny jest spadek wartości składowej dyspersyjnej LW po obu modyfikacjach, jednak w przypadku modyfikacji 5\_EP5\_DIOXI następuje wzrost wartości składowej kwasowo-zasadowej, powodem może być pojawienie się wiązań karbonylowych pochodzących od karboksylowych grup funkcyjnych w cząsteczce modyfikatora. Rezultatem czego jest ogólny wzrost wartości SFE dla próbki 5\_EP5\_DIOXI. W przypadku próbki 15\_EP5\_ODA obserwujemy odwrotną tendencję, po modyfikacji spada wartość składowej kwasowo-zasadowej AB oraz równocześnie składowej dyspersyjnej LW. Modyfikator ODA posiada długie alifatyczne niepolarne łańcuchy, które obniżają wartość składowej AB. Ogólne obniżenie wartości SFE w przypadku próbki modyfikowanej ODA można uznać więc za wpływające pozytywnie na osłabienie oddziaływań ciecz/powierzchni próbki, a co za tym idzie wzrost jej hydrofobowości.

## Podsumowanie

Podsumowując powyższe badania, na podstawie uzyskanych wyników zarówno wartości kąta zwilżania dla wody (WCA), jak i wartości swobodnej energii powierzchniowej mierzonej metodą van Ossa-Gooda (SFE), wyciągnięto wnioski dotyczące wpływu modyfikacji na właściwości hydrofobowe próbek. Jak zaobserwowano, modyfikacja objętościowa przynosi założone rezultaty. Próbki modyfikowane poddane piaskowaniu charakteryzują się najwyższymi wartościami WCA względem próbek niemodyfikowanych. Jako że docelowo materiał będzie poddawany teksturyzacji, można więc uznać, że modyfikacja objętościowa jest korzystnym sposobem na kształtowanie właściwości hydrofobowych materiału. W przypadku próbek niepiaskowanych („Z” oraz „K”), część modyfikacji nie przyniosła oczekiwanych rezultatów (brak znaczącego wzrostu hydrofobowości wytworzonych próbek). Powodem może być migracja łańcuchów modyfikatora w głąb próbki, bądź jak wywnioskowano z pomiarów SFE, polarny charakter powierzchni po modyfikacji przy użyciu związków posiadających dwie reaktywne grupy funkcyjne (DIOXI, 4DIOL, 10DIOL). Za najlepsze próbki pod względem uzyskanych wartości WCA po teksturyzacji („KP”) uznano próbki 26\_EPHL\_OXI, 23\_EPHL\_C12ACID oraz 27\_A240\_OXI. Zaobserwowano znaczącą różnicę pomiędzy próbkami modyfikowanymi związkami posiadającymi dwie reaktywne grupy funkcyjne (DIOXI, 4DIOL, 10DIOL), a tymi posiadającymi pojedynczą reaktywną grupę funkcyjną (ODA, OXI, C7ACID, C9ACID, C12ACID). Obecność dwóch reaktywnych grup funkcyjnych (karboksylowych oraz hydroksylowych) w cząsteczce modyfikatora wpływa na wzrost składowej kwasowo-zasadowej swobodnej energii powierzchniowej wytworzonych próbek, co powoduje niepożądany wzrost zwilżalności ich powierzchni.

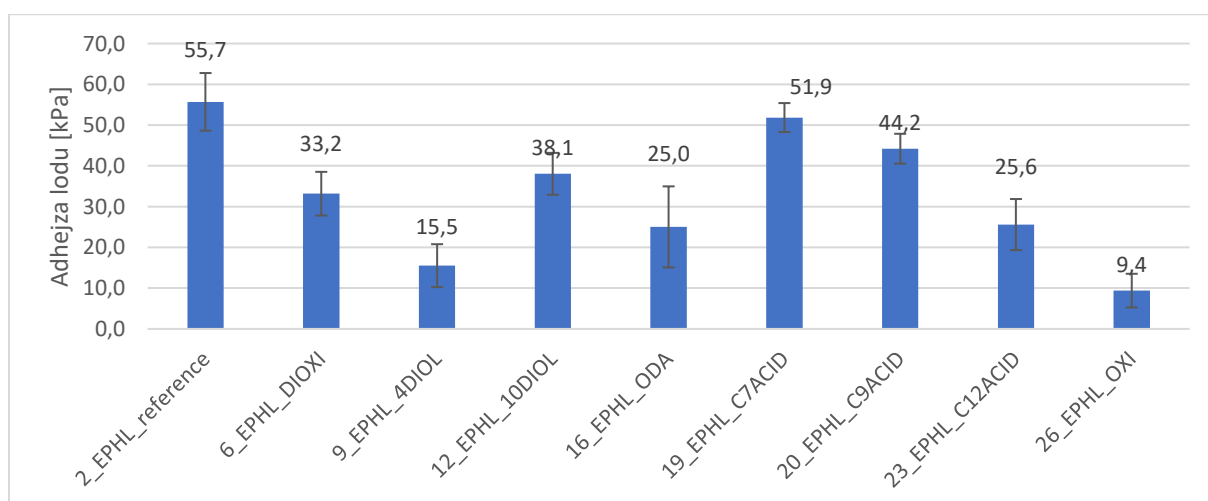
## 8.2. Pomiary adhezji lodu

Kolejnym istotnym etapem prowadzonych prac były badania adhezji lodu wytworzonych próbek. Badania przeprowadzono przy użyciu specjalnie skonstruowanego aparatu. Urządzenie do badania adhezji lodu posiada stanowisko do montażu próbki na ogniwach Peltier, chłodzonych pasywnie. Na próbce umieszczono kostkę lodu o wymiarach 2x2cm i pozostawiono ją na 10 minut w celu przymarznięcia. Po 10 minutach siłownik zamontowany na suwnicy przesuwając się pionowo w górę zmierzył siłę jaka była potrzebna do oderwania kostki lodu od powierzchni badanej próbki. Pomiar wykonano 3 razy dla każdej próbki [39]. Schemat aparatu wykorzystanego do badań adhezji lodu przedstawiono na Rysunku 24.



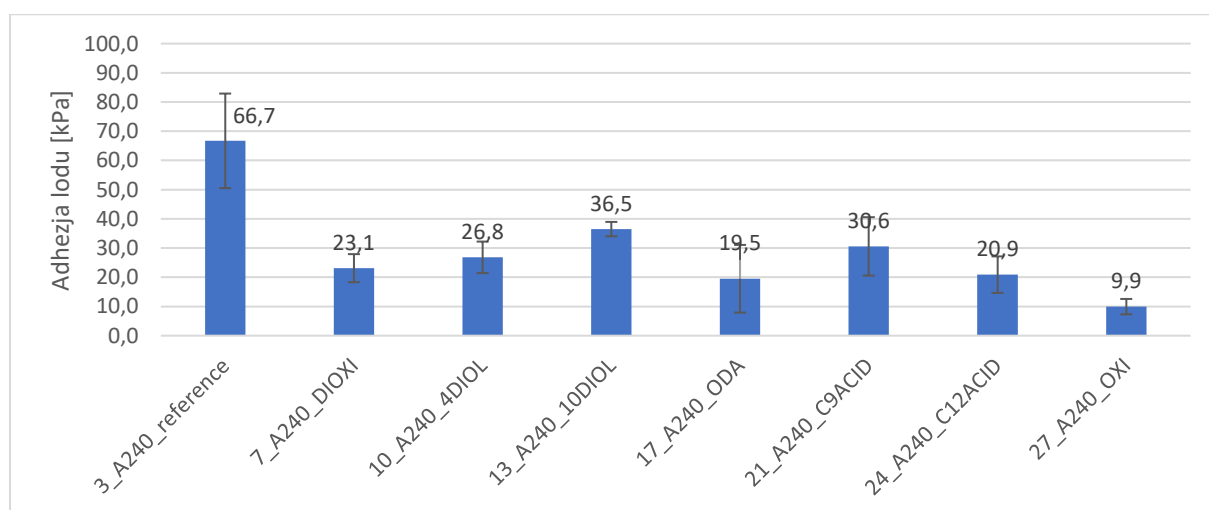
Rysunek 24. Schemat urządzenia do pomiaru adhezji lodu. 1-tensometr, 2-kostka lodu, 3-próbka pomiarowa, 4-ogniwa Peltier'a, 5-chłodzenie pasywne [39].

Badania adhezji lodu wykonano dla wybranych próbek modyfikowanych piaskowanych powłok kompozytowych naniesionych na szkiełka mikroskopowe. Próbki wykazywały najlepsze właściwości hydrofobowe spośród wytworzonych. Modyfikowane kompozyty żywicy epoksydowych zawierające 9 % nanocząstek  $Al_2O_3$  oraz 30 % mikrokul szklanych wytworzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6, następnie zdeponowano na szkiełka mikroskopowe, a po utwardzeniu poddano piaskowaniu zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6. Wartość adhezji lodu przedstawiono w kPa, gdyż jest równa wartości siły działającej na powierzchnię 2x2 cm (powierzchnia styku kostki lodu z próbką).



Rysunek 25. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy EPHL) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy EPHL modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C7ACID, C9ACID, C12ACID oraz OXI.

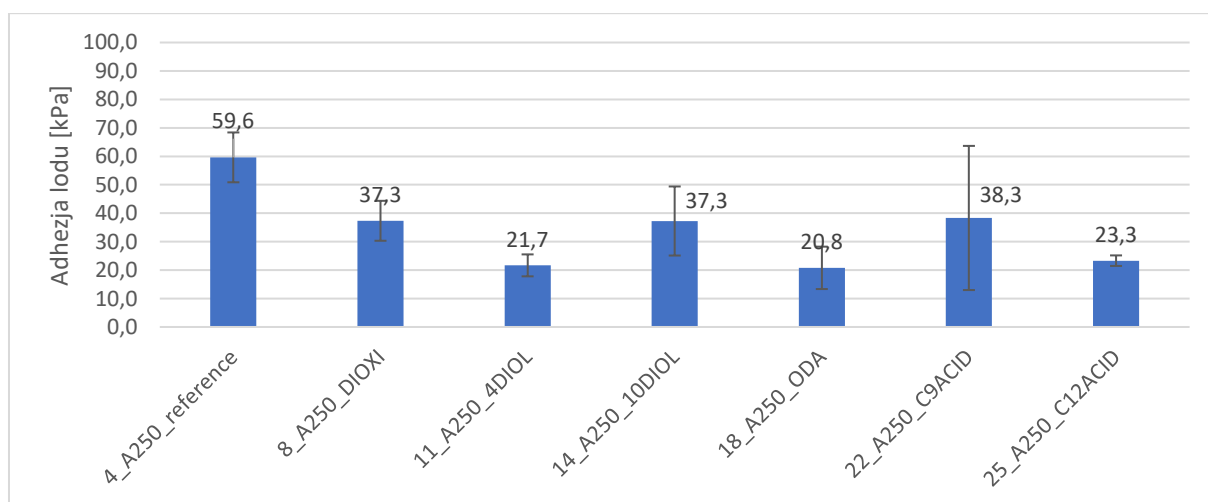
Wartości adhezji lodu dla próbek niemodyfikowanego piaskowanego kompozytu oraz modyfikowanych (za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C7ACID, C9ACID, C12ACID, OXI) piaskowanych kompozytów na bazie żywicy Epoxy harz L, przedstawiono na Rysunku 25. Wszystkie próbki modyfikowanych piaskowanych powłok kompozytowych wykazywały niższe wartości adhezji lodu względem próbki referencyjnej. Podkreślić należy, że próbka 9\_EPHL\_4DIOL posiadała dobre właściwości hydrofobowe (wartość kąta zwilżania dla wody WCA  $125^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ) oraz niską adhezję lodu ( $15,5 \pm 5,3$  kPa). Jako obiecujący materiał do wytwarzania powłok o niskiej adhezji lodu, próbka ta została wybrana do badań przyspieszonego starzenia opisanych w następnym podrozdziale. W przypadku próbek piaskowanych kompozytów modyfikowanych związkami o jednej reaktywnej grupie funkcyjnej w cząsteczce – związki z grupy kwasów karboksylowych (C7ACID, C9ACID oraz C12ACID) widoczna jest zależność między długością łańcucha modyfikatora a uzyskiwanymi wartościami adhezji lodu. Zaobserwowano spadek uzyskiwanych wartości adhezji lodu wraz ze wzrostem długości łańcucha modyfikatora z grupy kwasów karboksylowych. Poza próbką piaskowanego kompozytu modyfikowanego 4DIOL niską adhezją lodu cechują się również próbki 16\_EPHL\_ODA ( $25,0 \pm 9,9$ ), 23\_EPHL\_C12ACID ( $25,6 \pm 6,3$ ) oraz 26\_EPHL\_OXI ( $9,4 \pm 4,1$ ). Próbkę 26\_EPHL\_OXI również wybrano do wykonania testów przyspieszonego starzenia.



Rysunek 26. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy A240) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy A240 modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12ACID oraz OXI.

Na Rysunku 26 przedstawiono wartości adhezji lodu zmierzone dla próbki piaskowanego niemodyfikowanego kompozytu żywicy Araldite GY240 (A240) oraz dla próbek piaskowanych kompozytów tej samej żywicy modyfikowanych odpowiednio DIOXI,

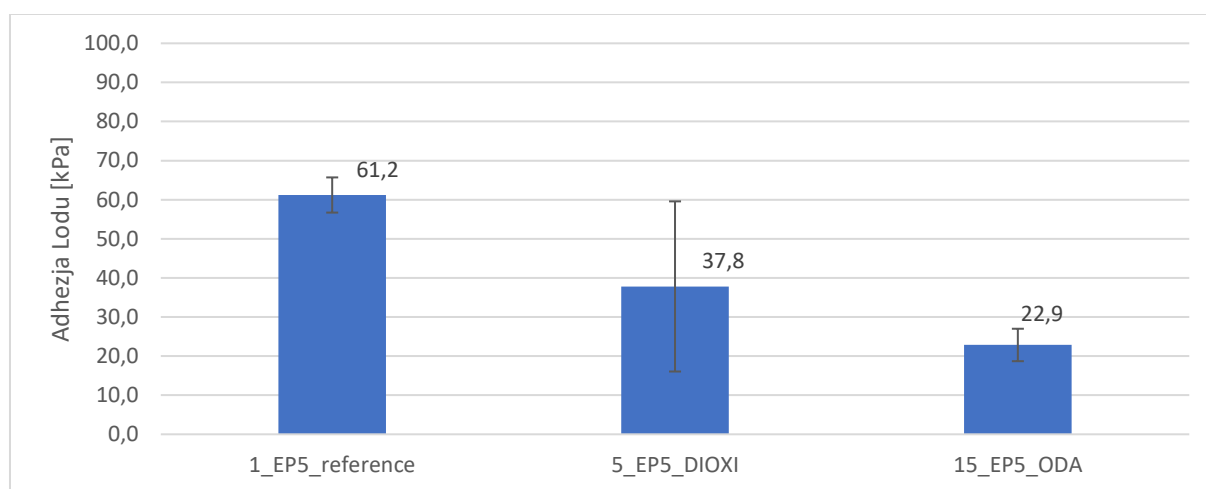
4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12ACID oraz OXI. Analizując wyniki zauważyć można, że modyfikacja objętościowa powoduje spadek wartości adhezji lodu dla wszystkich próbek piaskowanych kompozytów wytworzonych z żywicy A240 względem próbki referencyjnej (dotyczy to modyfikacji wszystkimi wymienionymi modyfikatorami). Próbki piaskowanych kompozytów poddane modyfikacji związkami posiadającymi dwie reaktywne grupy funkcyjne w cząsteczce (DIOXI, 4DIOL, 10DIOL), wykazują również niską adhezję lodu, zaskakująco niskie wartości uzyskano dla próbki 7\_A240\_DIOXI ( $23,1 \pm 4,2$  kPa). Najniższe wyniki osiągnięto dla próbek piaskowanych kompozytów na bazie żywicy A240 zmodyfikowanych przy użyciu ODA ( $19,5 \pm 11,6$  kPa) oraz OXI ( $9,9 \pm 2,6$  kPa). W przypadku próbek piaskowanych kompozytów wytworzonych z żywicy Araldite GY240 podobnie jak w przypadku wykorzystania żywicy Epoxy Harz L zaobserwowano, że użycie modyfikatora z grupy kwasów karboksylowych (C9ACID oraz C12ACID) o dłuższym łańcuchu powoduje spadek uzyskiwanych dla danej próbki wartości adhezji lodu.



Rysunek 27. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy A250) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy A250 modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12ACID oraz OXI.

Na Rysunku 27 przedstawiono wartości adhezji lodu zmierzone dla próbki piaskowanego niemodyfikowanego kompozytu żywicy Araldite GY250 (A250) oraz dla próbek piaskowanych kompozytów tej samej żywicy modyfikowanych odpowiednio DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID oraz C12ACID. Zamieszczone wyniki świadczą o wpływie modyfikacji objętościowej wytworzonych materiałów na obniżenie wartości adhezji lodu w porównaniu do niemodyfikowanych próbek tego samego rodzaju. Modyfikacja wszystkimi wymienionymi modyfikatorami wpłynęła korzystnie na obniżenie wartości adhezji lodu do wytworzonych próbek (zakres wartości adhezji lodu od 38,3 kPa do 20,8 kPa) względem

próbki referencyjnej (59,6 kPa). W przypadku tej żywicy najlepsze rezultaty w postaci najniższych wartości adhezji lodu otrzymano przy użyciu modyfikatora ODA, 4DIOL oraz C12ACID.



*Rysunek 28. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy Epidian 5) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy Epidian 5 modyfikowanych za pomocą DIOXI oraz ODA.*

Na Rysunku 28 przedstawiono rezultaty pomiarów adhezji lodu dla próbek piaskowanych modyfikowanych DIOXI i ODA powłok kompozytowych wykonanych z żywicy Epidian 5 oraz próbki referencyjnej w postaci piaskowanej powłoki kompozytowej wykonanej z niemodyfikowanej żywicy Epidian 5. Wyniki wykazują podobną zależność jak w przypadku pomiarów zwilżalności. Próbka 15\_EP5\_ODA posiada znacznie niższą wartość adhezji lodu (22,85 kPa), niż próbka referencyjna (61,21 kPa), a także niż próbka modyfikowana modyfikatorem z dwiema reaktywnymi grupami funkcyjnymi w cząsteczce – DIOXI (37,82 kPa). Ponadto uzyskane wartości adhezji lodu dla próbki 5\_EP5\_DIOXI wykazują większy rozrzut, czego powodem może być również niższa hydrofobowość próbki, o czym wspomniano w trakcie analizy wartości WCA i swobodnej energii powierzchniowej (rozdział 8.1).

Podsumowując badania adhezji lodu na próbkach modyfikowanych kompozytów piaskowanych („KP”) zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego zawierającego jedną reaktywną grupę funkcyjną w cząsteczce modyfikatora (fluorowane kwasy karboksylowe) spada wartość uzyskanej adhezji lodu do próbki zmodyfikowanego kompozytu. Powodem może być większa hydrofobowość tych próbek, wynikająca z obecności większej liczby grup  $CF_2$  w strukturze chemicznej materiału. Zauważono również niskie wartości adhezji lodu do próbek modyfikowanych alifatycznym modyfikatorem ODA skorelowane z wysoką hydrofobowością tych próbek (WCA 126-134° dla różnych żywic). Podobną zależność

zaobserwowano również dla próbek modyfikowanych OXI (wartości WCA w zakresie 143°-146°, oraz wartości adhezji lodu od 9,4 kPa do 9,9 kPa). Za najlepsze próbki uznano 26\_EPHL\_OXI, 27\_A240\_OXI oraz 9\_EPHL\_4DIOL ze względu na najniższe wartości adhezji lodu jednocześnie przy wysokich wartościach kąta zwilżania dla próbek kompozytów piaskowanych („KP”) oraz zostały one wybrane do dalszych badań w komorach przyspieszonego starzenia.

### 8.3. Odporność na warunki atmosferyczne

Wybrane próbki posiadające najlepsze właściwości hydrofobowe oraz cechujące się najniższą adhezją lodu zostały poddane testom przyspieszonego starzenia, żeby określić ich odporność na symulowane warunki atmosferyczne i zbadać ich potencjał aplikacyjny oraz możliwość zastosowania jako powłoki zabezpieczające przed oblodzeniem. Do badań wybrano próbki: piaskowane kompozyty żywicy EPHL modyfikowanej OXI (26\_EPHL\_OXI) oraz modyfikowanej 4DIOL (9\_EPHL\_4DIOL) jak również piaskowany kompozyt żywicy A240 modyfikowany OXI (27\_A240\_OXI). Badania miały na celu sprawdzić stabilność wybranych próbek oraz ocenić czy symulowane warunki atmosferyczne wpłyną na ich właściwości hydrofobowe oraz wartość adhezji lodu. W tym celu próbki poddano testom w trzech komorach przyspieszonego starzenia w oparciu o procedurę MIL STD 810 stosowaną powszechnie do testów materiałów w przemyśle lotniczym. W pierwszym etapie próbki umieszczono w komorze klimatycznej (WEISS WK3 340/70) w której utrzymywano temperaturę  $60\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  oraz wilgotność na poziomie  $95 \pm 5\%$  RH. Próbka była umieszczona w komorze na czas 10 cykli, każdy o długości 24h. Po zakończonym teście zbadano wartości WCA na każdej z próbek.

W drugim etapie badań odporności na symulowane warunki atmosferyczne próbki poddano testom odporności na szoki termiczne w komorze szoków termicznych (WEISS TS60). Komora posiada dwie umieszczone jedna nad drugą komory (komorę z dodatnią i ujemną temperaturą). Próbka za pomocą windy jest swobodnie przemieszczana z jednej do drugiej komory w czasie krótszym niż 5 sekund. W obu komorach nastawiono różne temperatury. Test polegał na cyklicznym przemieszczaniu próbki z jednej komory do drugiej. W oparciu o normę MIL STD 810 nastawiono temperatury w komorach odpowiednio  $-60\text{ °C}$  oraz  $40\text{ °C}$ . Program testu zakładał 4 godziny ekspozycji próbki na każdą z temperatur, co dawało jeden cykl ośmiogodzinny, który powtórzono 21 razy. Po zakończonym teście



wykonano zdjęcia próbek oraz pomiary kąta zwilżania dla wody (WCA). Na Rysunku 29 przedstawiono zdjęcia używanych komór przyspieszonego starzenia.



*Rysunek 29. Zdjęcia komór przyspieszonego starzenia: od lewej komora UV, komora klimatyczna, komora szoków termicznych.*

W ostatnim etapie próbki poddano badaniu w komorze UV (QUV Spray firmy Q-lab) w celu zbadania odporności próbek na promieniowanie UV symulujące promieniowanie słoneczne. W tym celu przeprowadzono test składający się z 7 cykli, każdy o długości 24h. Na jeden cykl przypadało 20 godzin ekspozycji próbek na promieniowanie UV o mocy  $0,89 \text{ W/m}^2$  (8 lamp fluorescencyjnych UV-A), a następnie 4 godziny ekspozycji próbek na brak oświetlenia (symulacja dnia i nocy), zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie MIL STD 810. Po zakończonym teście wykonano zdjęcia próbek (Tabela 17) oraz pomiary WCA (Tabela 18). Dodatkowo po zakończeniu wszystkich testów w komorach przyspieszonego starzenia, wykonano pomiary adhezji lodu (IA) do badanych próbek, w celu ocen jak zmieniły się te parametry. Następnie próbki poddano ponownemu piaskowaniu i ponownie pomiarom WCA oraz IA, w celu sprawdzenia czy mimo degradacji powierzchni, próbki zachowują swoje właściwości (WCA i IA) w całej objętości materiału. Program testu MIL STD 810 zakłada, że symulowane warunki mogą być porównywalne z 7 letnią ekspozycją na warunki atmosferyczne.

Tabela 17. Zdjęcia próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia.










Nazwa próbki	Zdjęcie próbki przed testami przyspieszonego starzenia	Zdjęcie próbki po testach w komorze klimatycznej i komorze szoków termicznych	Zdjęcie próbki po testach w komorze UV
27_A240_OXI_KP			
26_EPHL_OXI_KP			
9_EPHL_4DIOL_KP			

Tabela 17 zawiera zestawione zdjęcia próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia. Ze względu na brak wizualnych zmian po teście w komorze klimatycznej, nie

umieszczano zdjęć próbek po tym etapie badań. Zgodnie z przewidywaniami największe różnice wizualne w próbkach zaobserwowano po teście w komorze UV. Widoczne żółknięcie próbek wynika z fotodegradacji materiału. Do badanych piaskowanych kompozytów nie użyto, popularnie stosowanych w przemyśle fotostabilizatorów co dodatkowo sprzyjało postępowaniu degradacji. Aby ocenić, czy mechanizm fotodegradacji dotyczy jedynie warstwy wierzchniej próbek, poddano je ponownemu piaskowaniu (reteksturyzacji), a następnie zmierzono ponownie wartości WCA i IA na ich powierzchni.

Reteksturyzacja próbek polegała na ponownym przeprowadzeniu procesu piaskowania tak aby usunąć zdegradowaną warstwę wierzchnią próbek oraz sprawdzić czy próbka zachowuje swoje właściwości w głębi materiału. Z punktu widzenia aplikacji materiałów w postaci powłok ochronnych, ponowne piaskowanie jest uzasadnionym ekonomicznie czynnikiem pozwalającym łatwo odnowić właściwości powłok w przypadku ich uszkodzenia. Wyniki pomiarów kąta zwilżania dla wody zestawiono w Tabeli 18.

*Tabela 18. Zestawienie wartości kąta zwilżania (WCA) dla próbek przed i po testach przyspieszonego starzenia oraz po ich reteksturyzacji.*

Nazwa próbki	Wartość WCA przed testami przyspieszonego starzenia [°]	Wartość WCA po teście w komorze klimatycznej [°]	Wartość WCA po teście w komorze szoków termicznych [°]	Wartość WCA po teście w komorze UV [°]	Wartość WCA po reteksturyzacji [°]
27_A240_OXI_KP	146 ± 1	143 ± 2	140 ± 2	46 ± 2	121 ± 2
26_EPHL_OXI_KP	143 ± 1	144 ± 1	142 ± 2	61 ± 3	130 ± 1
9_EPHL_4DIOL_KP	125 ± 1	119 ± 3	120 ± 2	67 ± 2	107 ± 2

Próbki piaskowanych kompozytów modyfikowanych żywic wybranych do wyżej opisanych testów wykazywały wysokie wartości kąta zwilżania przed testami oraz po poddaniu ich działaniu podwyższonej temperatury oraz wilgotności (test w komorze klimatycznej) jak również po poddaniu ich testowi w komorze szoków termicznych. Zgodnie z przewidywaniami, powyżej opisane parametry mają niewielki wpływ na hydrofobowość próbek. Widoczne obniżenie właściwości hydrofobowych próbek dostrzegalne jest dopiero po teście w komorze UV. Fotodegradacja spowodowała uszkodzenie powłoki prowadząc do zwiększenia zwilżalności powierzchni próbek prawdopodobnie przez powstanie nowych grup hydroksylowych na powierzchni materiału. Po ponownym wypięskowaniu próbek zaobserwowano jednak wzrost wartości kąta zwilżania do poziomu bliskiego wartościom WCA przed testami przyspieszonego starzenia. Wartości kąta zwilżania badanych próbek

po reteksturyzacji były niższe od wartości WCA próbek przed testami przyspieszonego starzenia o około 13° – 25°, mimo tego próbki nadal wykazywały hydrofobowy charakter.

*Tabela 19. Zestawienie wartości adhezji lodu (IA) dla próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia.*

Nazwa próbki	Wartość IA przed testami przyspieszonego starzenia [kPa]	Wartość IA po testach przyspieszonego starzenia [kPa]	Wartość IA po reteksturyzacji próbek [kPa]
27_A240_OXI_KP	9,9 ± 2,6	48,5 ± 6,2	21,3 ± 9,6
26_EPHL_OXI_KP	9,4 ± 4,1	65,1 ± 6,8	22,9 ± 6,1
9_EPHL_4DIOL_KP	15,5 ± 5,3	97,8 ± 8,9	29,4 ± 0,8

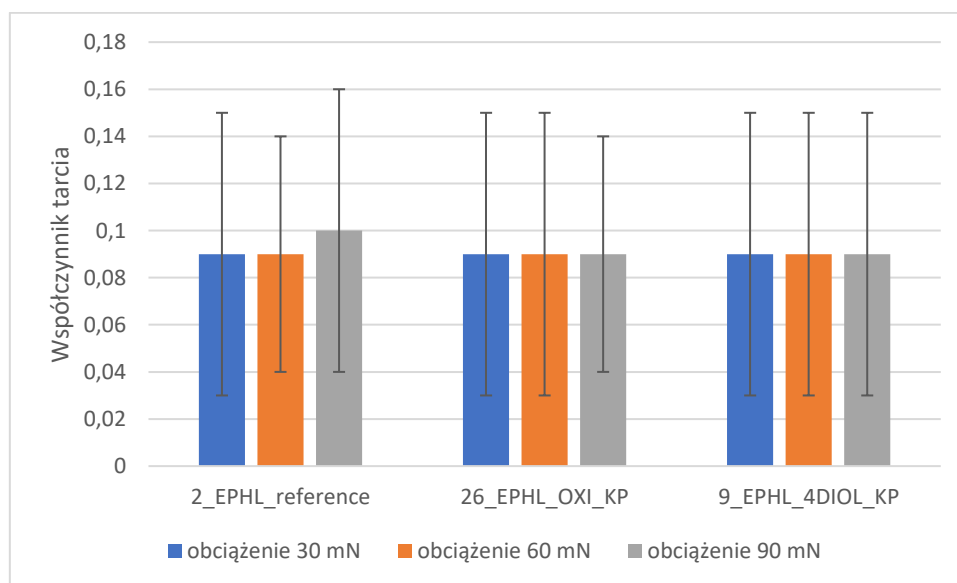
W Tabeli 19 zestawiono wartości adhezji lodu uzyskane dla próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia. Zaobserwowano wzrost wartości adhezji lodu do badanych próbek po testach przyspieszonego starzenia spowodowany fotodegradacją materiału podczas symulacji 7 letniej ekspozycji na warunki atmosferyczne. Jednak uzyskane wartości IA nie przekraczają 110 kPa, co dla niektórych obszarów przemysłu nadal stanowi atrakcyjne wyniki. Po reteksturyzacji próbek, obserwowany jest ponowny spadek adhezji lodu. Mimo wyższej wartości adhezji lodu po reteksturyzacji względem próbek przed testami w komorach przyspieszonego starzenia, próbki dalej cechują się niską adhezją lodu do ich powierzchni, co pozwala zakładać, że materiał poddany reteksturyzacji dalej będzie skutecznie wykazywał niskie powinowactwo do lodu.

## **Podsumowanie**

Przeprowadzone badania przyspieszonego starzenia wykazały, że opracowana metoda modyfikacji objętościowej kompozytów żywic epoksydowych pozwala na wytworzenie powłoki o niskiej zwilżalności oraz adhezji lodu. Zaobserwowano również, że materiał na bazie żywicy epoksydowej mimo podatności na fotodegradację, zachowuje swoje właściwości w całej objętości, dzięki temu po reteksturyzacji odzyskuje zbliżone parametry w postaci WCA i IA. Jest to korzystne z punktu widzenia aplikacji materiału w powłokowych systemach antyoblodzeniowych, ponieważ w prosty sposób można przywrócić właściwości materiału poprzez tanie i szybkie piaskowanie powłoki. Unikamy w ten sposób konieczności ponownej aplikacji powłoki. Zastosowanie testu według normy MIL STD 810 pozwala zbliżyć się do wymagań stawianym materiałom, które mogą być stosowane np. w lotnictwie lub na turbinach wiatrowych, jako pasywny system antyoblodzeniowy.

## 8.4. Badania współczynnika tarcia

W celu określenia współczynnika tarcia wytworzonych piaskowanych kompozytów żywicy EPHL niemodyfikowanych oraz modyfikowanych OXI oraz 4DIOL, wykonano badania tribologiczne wybranych materiałów. Pomiary współczynnika tarcia wykonano na mikrotribometrze, przy obciążeniach: 30, 60 i 90 mN. Każdy pomiar wykonano w minimum 3 powtórzeniach oraz w 3 różnych miejscach na próbce. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę cyrkonową charakteryzującą się dużą twardością, która zapewniła niewielkie zmiany geometrii podczas pomiarów współczynnika tarcia. Na początku każdego pomiaru kula została wyczyszczona bawełnianą szmatką nasączoną etanolem lub acetonem, aby usunąć zanieczyszczenia i produkty zużycia, które mogły nagromadzić się podczas poprzednich przebiegów. Aby uzyskać najbardziej wiarygodne wyniki, podłoże zostało oczyszczone w strumieniu powietrza. Testy współczynnika tarcia przeprowadzono na odcinku 5 mm z prędkością przesuwu przeciwpróbki 42 mm/min. Pomiary tarcia wykonano w temperaturze od 20 °C do 22 °C i wilgotności w warunkach normalnych około 40-60%.



Rysunek 30. Zestawienie wartości współczynnika tarcia dla próbek niemodyfikowanego piaskowanego kompozytu żywicy EPHL oraz piaskowanych kompozytów tej żywicy modyfikowanych OXI oraz 4DIOL.

Na Rysunku 30 przedstawiono wyniki badań współczynnika tarcia dla próbek niemodyfikowanego piaskowanego kompozytu żywicy Epoxy harz L (EPHL) oraz piaskowanych kompozytów tej żywicy po modyfikacji OXI oraz 4DIOL. Przeprowadzone badania wskazują na brak znaczących zmian we współczynniku tarcia dla próbek po modyfikacji względem próbki referencyjnej. Ponadto zauważyć należy, że odchylenie

standardowe dla zmierzonych wartości jest bardzo duże, wynika to z dużej chropowatości materiału. Tak, jak przypuszczano – przy tak dużej chropowatości materiału w skali mikrometrowej wpływ modyfikacji objętościowej na wyznaczony współczynnik tarcia jest znikomy.

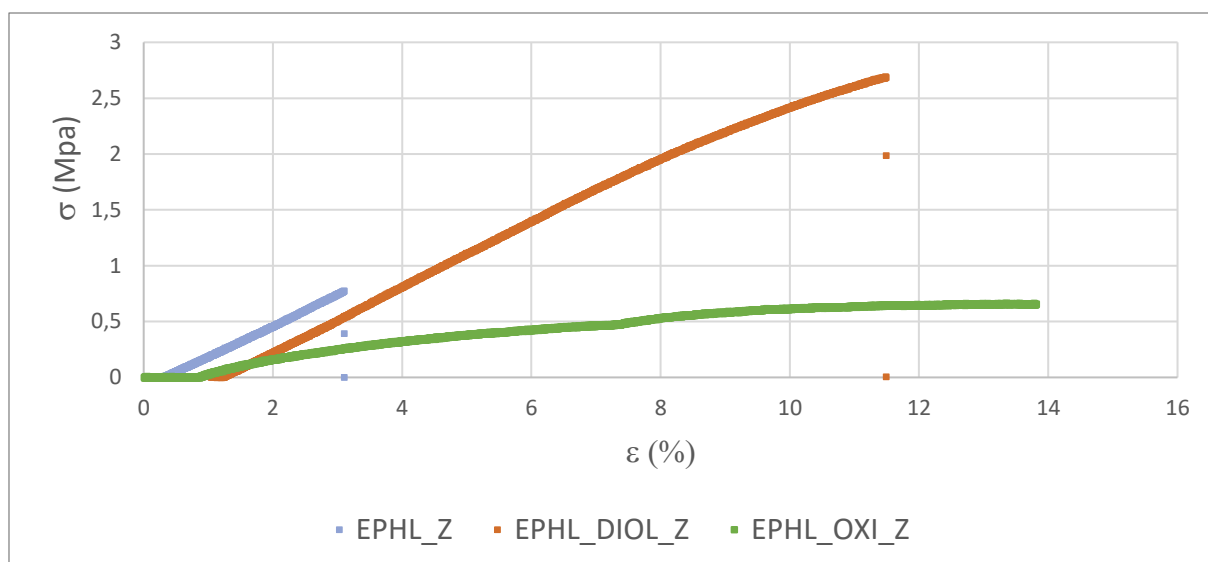
## Podsumowanie

Podsumowując segment badań tribologicznych, można stwierdzić, że modyfikacja objętościowa piaskowanych kompozytów żywicy epoksydowych nie wpływa znacząco na ich współczynnik tarcia.

## 8.5. Odporność na zginanie

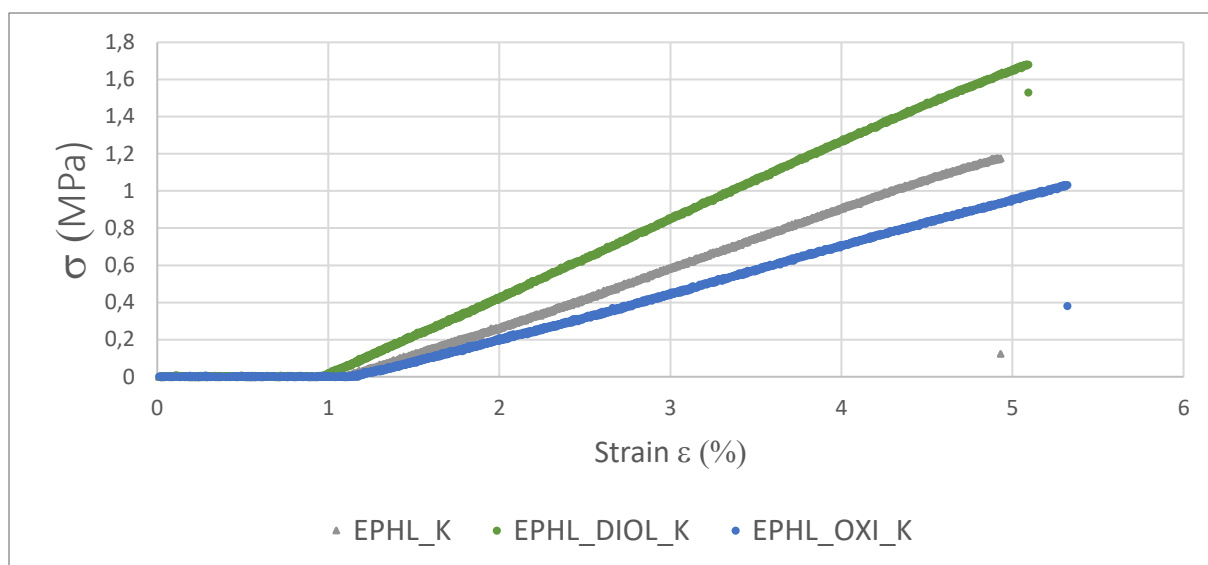
W celu sprawdzenia wytrzymałości mechanicznej materiału, wykonano badanie zginania trójpunktowego żywicy EPHL niemodyfikowanej oraz modyfikowanej OXI i 4DIOL. Przebadano próbki bez napełniaczy („Z”) oraz próbki kompozytowe („K”), w celu sprawdzenia wpływu obecności napełniacza na wyżej wspomnianą wytrzymałość na zginanie. Powodem wyboru takiego badania było ryzyko uszkodzenia materiału podczas zastosowania go jako powłoki w branży lotniczej lub energetycznej (powłoki na łopatach turbin wiatrowych). W trakcie pracy skrzydła oraz łopaty turbin wiatrowych pracują, co znaczy że mogą ulegać sprężystemu wygięciu, by ponownie wrócić do stanu pierwotnego, dzieje się tak pod wpływem na przykład wiatru bądź oblodzenia. W związku z powyższym materiał powłokowy musi być w pewnym stopniu elastyczny, żeby nie został uszkodzony podczas pracy materiału na który został naniesiony.

Badanie zginania trójpunktowego wykonano na maszynie wytrzymałościowej (LaborTech E2 ) wyposażony w siłownik do 20kN oraz zestaw szczęk do pomiaru zginania trójpunktowego, stosując metodę opisaną w normie ASTM D790 „*Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.*” Próbki do badań w postaci belek zostały odlane w formach silikonowych o wymiarach 127 mm na 12,7 mm na 3 mm zgodnie z wymaganiami opisanymi w normie. Badanie polegało na pomiarze naprężeń w trakcie zginania oraz określeniu maksymalnego naprężenia podczas zerwania materiału. Próbka została umieszczona w szczękach, a następnie poddana jednostajnemu obciążeniu z szybkością równą 1mm/min, aż do momentu złamania. Do testów wybrano próbki żywicy EPHL modyfikowane OXI i 4DIOL (26\_EPHL\_OXI oraz 9\_EPHL\_4DIOL) oraz z próbkę referencyjną, którą stanowiła niemodyfikowana żywica EPHL.



Rysunek 31. Wykres przedstawiający naprężenia ( $\sigma$ ) zachodzące w skutek odkształcenia ( $\epsilon$ ) dla próbek niemodyfikowanej oraz modyfikowanej OXI i 4DIOL żywicy Epoxy harz L bez napelniaczy.

Na Rysunku 31 przedstawiono wykresy naprężeń, jako rezultat badania trójpunktowego zginania próbek niemodyfikowanej oraz modyfikowanej OXI i 4DIOL żywicy Epoxy harz L bez napelniaczy. Badania wykazały, że próbki modyfikowane posiadają lepsze właściwości mechaniczne. Próbka 9\_EPHL\_4DIOL\_Z uległa złamaniu przy większym naprężeniu (ok. 2,6 MPa) co świadczy o poprawie odporności na zginanie względem próbki referencyjnej (ok. 0,75 MPa). Sugeruje to, że żywica modyfikowana 4DIOL jest mniej narażona na wystąpienie pęknięć struktury względem próbki referencyjnej. Próbka 26\_EPHL\_OXI\_Z wykazała mniejszą sztywność. Podczas pomiaru próbka osiągnęła znacznie większe odkształcenie przed złamaniem, przy jednoczesnym występowaniu mniejszych naprężeń w próbce w porównaniu z próbką referencyjną. Mimo mniejszej sztywności próbka uległa zerwaniu przy zbliżonych naprężeniach (ok. 0,6 MPa) względem próbki referencyjnej (ok. 0,75 MPa).



Rysunek 32. Wykres przedstawiający zależność naprężenia ( $\sigma$ ) względem procentowego odkształcenia ( $\epsilon$ ) dla próbek kompozytów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych OXI i 4DIOL na bazie żywicy Epoxy harz L.

Wyniki testu trójpunktowego zginania dla próbek kompozytowych żywicy EPHL przedstawiono na Rysunku 32. Zgodnie z założeniami próbki kompozytowe, ze względu na obecność napełniaczy, wykazują mniejszą odporność na zginanie objawiającą się występowaniem złamania przy znacznie niższych wartościach odkształcenia, z wyłączeniem próbki referencyjnej. Próbki kompozytowe ulegały złamaniu w zakresie ok. 1,0-1,7 MPa. Podobnie jak w przypadku próbek nie kompozytowych, złamanie przy najwyższej wartości naprężenia zaobserwowano dla próbki 9\_EPHL\_4DIOL. Natomiast próbka 26\_EPHL\_OXI ponownie wykazała najniższą sztywność, ze względu na najwyższą wartość odkształcenia w momencie złamania.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne. Ponadto sprawdzono jak zmienia się charakterystyka odporności na zginanie dla próbek kompozytowych, otrzymanych produktów modyfikacji. Wykazano, że próbki modyfikowane przy użyciu 4DIOL cechują się większą odpornością na zginanie od próbek referencyjnych. Świadczy o tym wyższa wartość naprężenia jakie wytrzymują próbki przed złamaniem. Modyfikacja z użyciem OXI wykazuje nieznacznie mniejszą odporność na złamanie przy jednocześnie mniejszej sztywności próbki, co może być korzystne podczas zastosowania jej jako powłoki na skrzydłach. Nadmienione wnioski dotyczą obu rodzajów próbek (modyfikowanych żywic oraz modyfikowanych kompozytów tych żywic).



## 8.6. Wyniki testów aplikacyjnych

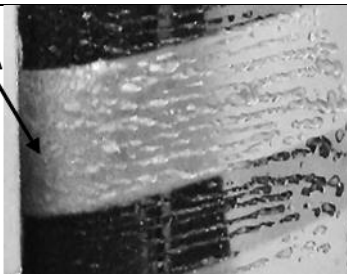

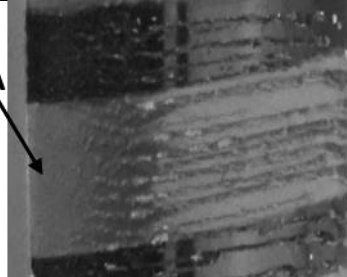
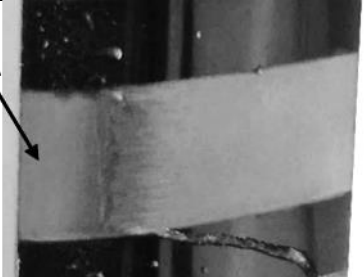


Ostatnim etapem pracy opisanej w niniejszym doktoracie były testy aplikacyjne w tunelu aerodynamicznym, symulującym warunki oblodzenia oraz testy poligonowe z użyciem dronów. Badania w tunelu zostały wykonane we współpracy z Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie (WAT). Test w tunelu aerodynamicznym był testem jakościowym przeprowadzonym zgodnie z parametrami symulującymi realne warunki oblodzenia. Testy wykonano dla kąta natarcia  $\alpha=0^\circ$  przy dwóch wartościach prędkości przepływu strumienia powietrza wynoszących 18 oraz 28,5 m/s. Strumień powietrza został schłodzony do temperatury  $-5^\circ\text{C}$ . W momencie osiągnięcia powyższej temperatury następował wtrysk mgły wodnej. Przebieg badania był rejestrowany przy użyciu kamery. Na Rysunku 33 przedstawiono fragment skrzydła drona z naniesionymi próbkami przed wykonaniem badania.



*Rysunek 33. Fragment skrzydła wykorzystany do badań w tunelu aerodynamicznym. Próbki w postaci powłok wykonanych z kompozytów żywicy oraz próbka referencyjna są numerowane i mają kolor czerwony.*

Rezultaty badań w tunelu aerodynamicznym przedstawiono w Tabeli 20. Zestawiono tam zdjęcia obrazujące próbki dla wybranych prędkości przepływu powietrza. W przypadku próbki referencyjnej widać powstały lód w obszarze krawędzi natarcia skrzydła (oznaczono literą „A”). Uformowana warstwa lodu miała charakter szklisty. W przypadku modyfikowanych piaskowanych kompozytów, lód nie osadza się na krawędzi natarcia, natomiast jest obserwowalny w dalszej części profilu skrzydła. Porównując prędkości przepływu, można zaobserwować że przy niskiej prędkości powietrza (18 m/s) oblodzenie próbek piaskowanych modyfikowanych kompozytów jest bardzo znikome.

Tabela 20. Rezultaty badań jakościowych w tunelu aerodynamicznym w postaci zdjęć z występującym, bądź niewystępującym oblodzeniem dla próbki referencyjnej (żywica EPHL) oraz próbek piaskowanych kompozytów tej żywicy modyfikowanych za pomocą OXI i 4DIOL. Literą „A” oznaczono krawędź natarcia skrzydła.

Nazwa naniesionej powłoki	Prędkość przepływu powietrza 28,5 [m/s]	Prędkość przepływu powietrza 18 [m/s]
EPHL_reference (próbka odniesienia)		
26_EPHL_OXI_KP		
9_EPHL_4DIOL_KP		

Testy polowe przy użyciu drona wykonano w różnych warunkach atmosferycznych na wysokościach od kilkuset do 1000 metrów nad ziemią. Testy odbyły się na wojskowym poligonie. Podczas lotu przebadano dwie kompozycje żywiczne (piaskowany kompozyt żywicy EPHL modyfikowany OXI oraz 4DIOL) uzyskane w oparciu o modyfikację objętościową. Rezultat testów wskazywał, że próbki ulegały znikomemu oblodzeniu lub takowe w ogóle nie występowało. W przypadku powstania oblodzenia, było ono w postaci cienkiej warstwy i przy dotyku zsuwało się z powłoki. Na Rysunku 34 przedstawiono dron użyty do testów polowych.



*Rysunek 34. Dron użyty do testów polowych podczas przygotowań do startu. Literą A oznaczono fragmenty skrzydeł z naniesionymi powłokami w postaci piaskowanych kompozytów żywicy EPHL modyfikowanej OXI i 4DIOL.*

## 8.7. Podsumowanie prac badawczych

Przeprowadzone prace badawcze miały na celu wskazanie czy modyfikacja objętościowa żywic epoksydowych jest skuteczną metodą kształtowania właściwości hydrofobowych oraz antyoblodzeniowych. Badania wykazały szereg interesujących zależności oraz pozwoliły określić potencjał aplikacyjny opracowywanej technologii. Rezultatem niniejszej pracy badawczej jest własność intelektualna oraz know-how do technologii, która może z powodzeniem odnaleźć zastosowanie w segmentach przemysłu lotniczego oraz energetycznego (energetyka wiatrowa). Na podstawie zebranych obserwacji zdecydowano się na wyróżnienie następujących wniosków:

- Modyfikacja objętościowa pozwala na kształtowanie właściwości hydrofobowych oraz antyoblodzeniowych żywic epoksydowych. Uzyskane w ten sposób materiały zostały przetestowane pod kątem zastosowań aplikacyjnych, a rezultaty uznano za obiecujące dla przemysłu.
- Badania zwilżalności wykazały, że stosowanie do modyfikacji żywic długołańcuchowych węglowodorów zarówno fluorowanych jak i alifatycznych z różnymi reaktywnymi grupami funkcyjnymi jest skuteczną metodą na obniżenie zwilżania materiału. Zaobserwowano większą skuteczność w procesie hydrofobizacji przy użyciu związków posiadających jedną reaktywną grupę funkcyjną w łańcuchu węglowym cząsteczki modyfikatora.

- Wykazano, że w przypadku stosowania fluorowanych kwasów karboksylowych, wzrost długości łańcucha węglowego w cząsteczce związku przyczynia się do wzrostu hydrofobowego charakteru próbki, a także obniżenia wartości adhezji lodu.
- Badania przyspieszonego starzenia otrzymanych materiałów wskazują, że stosowana metoda może pozwolić na wytworzenie pasywnych systemów antyoblodzeniowych w postaci powłok, zdolnych do pracy przy ekspozycji na czynniki środowiskowe nawet do kilku lat, a dzięki homogeniczności uzyskanych właściwości w całej objętości materiału, w przypadku degradacji warstwy wierzchniej, można odnowić właściwości powłoki poprzez jej ponowne wypiaskowanie (usunięcie zdegradowanej warstwy).
- Badania tribologiczne oraz mechaniczne wskazują na brak znacznego wpływu modyfikacji objętościowej na współczynnik tarcia oraz odporność na zginanie.
- Testy polowe wykazały, że wybrane modyfikowane kompozyty żywicy EPHL mogą pełnić rolę pasywnych systemów antyoblodzeniowych, gdyż w wyniku badań jakościowych w tunelu aerodynamicznym symulującym warunki oblodzenia, nie zaobserwowano na nich lodu w obszarze natarcia skrzydła. Testy tych samych próbek na skrzydłach drona wykazały również brak oblodzenia podczas lotów, bądź jeżeli oblodzenie wystąpiło to znikome i w łatwy sposób zostało usunięte przez podmuch wiatru. Wytworzone próbki powłok piaskowanych modyfikowanych kompozytów okazały się skuteczniej chronić powierzchnię skrzydeł przed oblodzeniem niż próbka referencyjna.
- W ramach niniejszej pracy zoptymalizowano skład materiałów kompozytowych oraz opracowano metodę ich modyfikacji w celu poprawy właściwości hydrofobowych oraz antyoblodzeniowych, Najlepsze właściwości hydrofobowe oraz najniższą adhezją lodu, jak również najlepsze właściwości antyoblodzeniowe uzyskano dla próbek piaskowanych kompozytów żywicy EPHL modyfikowanej OXI bądź 4DIOL o zawartości 9% wagowych nanocząstek  $Al_2O_3$  oraz 30% wagowych mikrokul szklanych.
- Optymalny proces modyfikacji objętościowej żywic epoksydowych opracowany w pracach badawczych przedstawionych w tej pracy składał się z 2 etapów: 1) modyfikacji chemicznej utwardzacza jednym z wybranych modyfikatorów; 2) zmieszaniu zmodyfikowanego utwardzacza z żywicą i utwardzenie całości kompozycji. Zoptymalizowane parametry prowadzenia procesu opisano w rozdziale 6
- Przeprowadzone badania przyczyniły się do otrzymania próbek w postaci powłok o dobrych właściwościach antyoblodzeniowych, które stanowiły podstawę zgłoszenia

patentowego. Zgłoszenie nr P.439553 złożono do Urzędu Patentowego RP 17.11.2021 pn: „Kompozycja powłokowa, sposób wytwarzania powłoki wysoce hydrofobowej z takiej kompozycji i jej zastosowanie do pasywnego zabezpieczania powierzchni przed oblodzeniem”.

## 9. Bibliografia

- [1] E.B. Salas, Market size of the global airline industry 2018-2021, (2022). <https://www.statista.com/statistics/1110342/market-size-airline-industry-worldwide/> (accessed May 4, 2022).
- [2] Globalmarketvision, Global Aircraft Anti-icing System Market Recent Trends, In-depth Analysis, Size and Forecast To 2027, (2022). <https://globalmarketvision.com/reports/global-aircraft-anti-icing-system-market/18208> (accessed May 4, 2022).
- [3] EWEA, Wind energy in Europe. 2020 Statistics and the outlook for 2021-2025. European Wind Energy Association (EWEA). <https://windeurope.org/intelligence-platform/product/wind-energy-in-europe-in-2020-trends-and-statistics/>, (2021). <https://windeurope.org/intelligence-platform/product/wind-energy-in-europe-in-2020-trends-and-statistics/>.
- [4] A. Chaudhary, E. Prasad, Wind Energy Market by Type (Offshore and Onshore) and End-User (Industrial, Commercial, and Residential): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2020–2027, (2021). <https://www.alliedmarketresearch.com/wind-energy-market-A10536>.
- [5] E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review, *Surface and Coatings Technology*. 341 (2018) 40–56. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.11.053>.
- [6] T. Wang, Y. Zheng, A.R.O. Raji, Y. Li, W.K.A. Sikkema, J.M. Tour, Passive Anti-Icing and Active Deicing Films, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8 (2016) 14169–14173. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03060>.
- [7] T. Bharathidasan, V. Kumar, M.S. Bobji, R.P.S. Chakradhar, B.J. Basu, Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces, (n.d.) 1–30.

- [8] F. Ifam, Anti-icing coatings, (n.d.) 2–3.
- [9] M. Żenkiewicz, Zwilżalność powierzchni, (n.d.). <http://home.agh.edu.pl/~kmr/instrukcje/zwilzalnosc.pdf>.
- [10] M. Zenkiewicz, Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych, *Polimery/Polymers*. 52 (2007) 760–767.
- [11] C. Priest, T.W.J. Albrecht, R. Sedev, J. Ralston, Asymmetric wetting hysteresis on hydrophobic microstructured surfaces, *Langmuir*. 25 (2009) 5655–5660. <https://doi.org/10.1021/la804246a>.
- [12] B. Bhushan, [Springer Series in Materials Science 279] *Biomimetics\_ Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology*, 2018.
- [13] J.C. Bird, R. Dhiman, H.M. Kwon, K.K. Varanasi, Reducing the contact time of a bouncing drop, *Nature*. 503 (2013) 385–388. <https://doi.org/10.1038/nature12740>.
- [14] H. Hervébellanger, T. Darmanin, E. Taffin De Givenchy, F. Frédé, F. Guittard, Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories, *Chem. Rev.* 114 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400169m>.
- [15] Y. Zhu, F. Sun, H. Qian, H. Wang, L. Mu, J. Zhu, A biomimetic spherical cactus superhydrophobic coating with durable and multiple anti-corrosion effects, *Chemical Engineering Journal*. 338 (2018) 670–679. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.082>.
- [16] T. Goto, H. Katsui, Chemical Vapor Deposition, in: *Handbook of Solid State Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 399–428. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol2025>.
- [17] J.E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 2000.
- [18] W. Brostow, W. Chonkaew, K.P. Menard, T.W. Scharf, Modification of an epoxy resin with a fluoroepoxy oligomer for improved mechanical and tribological properties, *Materials Science and Engineering A*. 507 (2009) 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.12.008>.
- [19] B. Wu, X. Cui, H. Jiang, N. Wu, C. Peng, Z. Hu, X. Liang, Y. Yan, J. Huang, D. Li, A superhydrophobic coating harvesting mechanical robustness, passive anti-icing and active de-icing performances, *Journal of Colloid and Interface Science*. 590 (2021) 301–

310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.054>.
- [20] P. Glaris, J.F. Coulon, M. Dorget, F. Poncin-Epaillard, Surface migration of fluorinated additive during the curing of epoxy resin, *Composites Part B: Engineering*. 73 (2015) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.020>.
- [21] S. Rolere, J.F. Coulon, F. Poncin-Epaillard, Influence of the curing temperature on the diffusion rate of the perfluorinated alkyl chains of a modified epoxy resin, *European Polymer Journal*. 91 (2017) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.053>.
- [22] L.A. Miccio, R. Liaño, W.H. Schreiner, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren, Partially fluorinated polymer networks: Surface and tribological properties, *Polymer*. 51 (2010) 6219–6226. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.036>.
- [23] X. Zhang, J. Mo, Y. Si, Z. Guo, How does substrate roughness affect the service life of a superhydrophobic coating?, *Applied Surface Science*. 441 (2018) 491–499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.232>.
- [24] T. Knieling, W. Lang, W. Benecke, Gas phase hydrophobisation of MEMS silicon structures with self-assembling monolayers for avoiding in-use sticking, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 126 (2007) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.023>.
- [25] Y.S. Kim, M. Shang, S. Kang, J.J. Karsseboom, J. Niu, Strong Hydrophobic Coating by Conducting a New Hierarchical Architecture, *Journal of Physical Chemistry C*. 122 (2018) 4628–4634. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11144>.
- [26] B. Minisini, S. Rolère, J.F. Coulon, F. Poncin-Epaillard, Influence of the chemical composition and formulation of fluorinated epoxy resin on its surface characteristics, *European Polymer Journal*. 112 (2019) 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.035>.
- [27] R.D. Van De Grampel, W. Ming, W.J.H. Van Gennip, F. Van Der Velden, J. Laven, J.W. Niemantsverdriet, R. Van Der Linde, Thermally cured low surface-tension epoxy films, *Polymer*. 46 (2005) 10531–10537. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.024>.
- [28] G. Jiang, L. Chen, S. Zhang, H. Huang, Superhydrophobic SiC/CNTs Coatings with Photothermal Deicing and Passive Anti-Icing Properties, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 10 (2018) 36505–36511. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11201>.
- [29] T. Bakoń, Zapobieganie i usuwanie oblodzenia w elektrowniach wiatrowych, (n.d.).

- <https://www.elektro.info.pl/artykul/instalacje-elektroenergetyczne/56157,zapobieganie-i-usuwanie-oblodzenia-w-elektrowniach-wiatrowych> (accessed September 20, 2013).
- [30] NANOMYTE ® SuperAi, (n.d.) 8873.
- [31] DDCoatings, BASF Coating for wind turbines passes rain check as it completes 50 hours of external testing, (2016). <https://www.ddcoatings.co.uk/1053/wind-turbine-coating-passes-test>.
- [32] J. Zhang, Z. Song, B. Li, Q. Wang, S. Wang, Fabrication and characterization of superhydrophobic poly (vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation, *Desalination*. 324 (2013) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.05.018>.
- [33] L.A. Miccio, D.P. Fasce, W.H. Schreiner, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren, Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers, *European Polymer Journal*. 46 (2010) 744–753. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.01.001>.
- [34] K.Y. Chen, J.F. Kuo, Synthesis and properties of novel fluorinated aliphatic polyurethanes with fluoro chain extenders, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201 (2000) 2676–2686. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20001201\)201:18<2676::AID-MACP2676>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2676::AID-MACP2676>3.0.CO;2-7).
- [35] T. Scherzer, Characterization of diol modified epoxy resins by near- and mid-infrared spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*. 51 (1994) 491–502. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510312>.
- [36] Y. Zhang, J. Zhang, Y. Liu, Superhydrophobic surface with gamma irradiation resistance and self-cleaning effect in air and oil, *Coatings*. 10 (2020) 0–10. <https://doi.org/10.3390/coatings10020106>.
- [37] H. Lu, S. Nutt, Restricted relaxation in polymer nanocomposites near the glass transition, *Macromolecules*. 36 (2003) 4010–4016. <https://doi.org/10.1021/ma034049b>.
- [38] D. Baker, M. Reynolds, R. Masurel, P. Olmsted, J. Mattsson, Chain-length, flexibility and the glass transition of polymers, 2019.
- [39] G. Morgiante, M. Piłkowski, J. Marczak, Influence of chain length of organic modifiers in hydrophobization process on epoxy resin properties, *Journal of Coatings Technology and Research*. (2022). <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00583-w>.



## Spis rysunków i tabel:

Rysunek 1. Graficzna interpretacja równania Younga.....	14
Rysunek 2. Graficzna interpretacja modeli zwilżania powierzchni chropowatych: model Wenzla i Cassie-Baxter'a. ....	15
Rysunek 3. Schemat modyfikacji powierzchniowej: A) generator plazmy użyty do aktywowania powierzchni podłoża B) modyfikacja w 1% roztworze modyfikatora C) proces suszenia próbek. ....	22
Rysunek 4. Zestawienie wyników wartości kąta zwilżania (WCA) dla próbek modyfikowanych podłoża modelowych wraz z próbkami referencyjnymi. ....	24
Rysunek 5. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP), składowej dyspersyjnej (LW) oraz kwasowo-zasadowej (AB) wybranych modyfikatorów na podłożu krzemowym.....	25
Rysunek 6. Schemat procesu modyfikacji. ....	37
Rysunek 7. Schemat otrzymania próbek w postaci modyfikowanych: żywic, kompozytów oraz kompozytów piaskowanych. ....	38
Rysunek 8. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy EPHL(reference) oraz zmodyfikowanej żywicy EPHL z wybranymi modyfikatorami. ....	40
Rysunek 9. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy A240 (reference) oraz zmodyfikowanej żywicy A240 z wybranymi modyfikatorami. ....	41
Rysunek 10. Zestawienie widm FTIR dla próbek: niemodyfikowanej żywicy A250 (reference) oraz zmodyfikowanej żywicy A250 z wybranymi modyfikatorami. ....	42
Rysunek 11. Termogramy żywic na bazie Epidianu 5 modyfikowanego objętościowo. ....	43
Rysunek 12. Termogramy żywic na bazie Epoxy harz L modyfikowanego objętościowo. ....	44
Rysunek 13. Termogramy żywic na bazie Araldite GY 240 modyfikowanego objętościowo. ....	45
Rysunek 14. Termogramy żywic na bazie Araldite GY 250 modyfikowanego objętościowo. ....	46
Rysunek 15. Zestawienie krzywych DSC dla próbek modyfikowanych żywic Epidian 5(od góry: chłodzenie, drugie grzanie, pierwsze grzanie). ....	48
Rysunek 16. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy EPHL za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12_ACID oraz OXI. ....	51
Rysunek 17. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych	

(niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A240 za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, oraz OXI. ....	52
Rysunek 18. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A250 za pomocą modyfikatorów DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA oraz C9ACID. ....	53
Rysunek 19. Zestawienie wartości kąta zwilżania WCA dla próbek żywicy (Z), kompozytu żywicy (K) oraz piaskowanego kompozytu żywicy (KP) w postaci próbek referencyjnych (niemodyfikowanych) oraz próbek zmodyfikowanych żywicy Epidian 5 za pomocą modyfikatorów DIOXI oraz ODA. ....	54
Rysunek 20. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy EPHL za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C7ACID, C9ACID C12ACID oraz OXI. ....	55
Rysunek 21. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A240 za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz OXI. ....	56
Rysunek 22. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy A250 za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL oraz ODA. ....	57
Rysunek 23. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej SFE oraz udział składowej LW i AB dla próbki referencyjnej żywicy oraz próbek zmodyfikowanych żywicy Epidian 5 za pomocą OXI i ODA. ....	58
Rysunek 24. Schemat urządzenia do pomiaru adhezji lodu. 1-tensometr, 2-kostka lodu, 3-próbka pomiarowa, 4-ogniwa Peltier'a, 5-chłodzenie pasywne [39]. ....	60
Rysunek 25. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy EPHL) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy EPHL modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C7ACID, C9ACID, C12ACID oraz OXI. ....	60
Rysunek 26. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy A240) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy A240 modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12ACID oraz OXI. ....	61

Rysunek 27. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy A250) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy A250 modyfikowanych za pomocą DIOXI, 4DIOL, 10DIOL, ODA, C9ACID, C12ACID oraz OXI. ....	62
Rysunek 28. Zestawienie wartości adhezji lodu do powierzchni próbek: referencyjnej (niemodyfikowany piaskowany kompozyt żywicy Epidian 5) oraz próbek piaskowanych kompozytów żywicy Epidian 5 modyfikowanych za pomocą DIOXI oraz ODA. ....	63
Rysunek 29. Zdjęcia komór przyspieszonego starzenia: od lewej komora UV, komora klimatyczna, komora szoków termicznych. ....	65
Rysunek 30. Zestawienie wartości współczynnika tarcia dla próbek niemodyfikowanego piaskowanego kompozytu żywicy EPHL oraz piaskowanych kompozytów tej żywicy modyfikowanych OXI oraz 4DIOL. ....	69
Rysunek 31. Wykres przedstawiający naprężenia ( $\sigma$ ) zachodzące w skutek odkształcenia ( $\epsilon$ ) dla próbek niemodyfikowanej oraz modyfikowanej OXI i 4DIOL żywicy Epoxy harz L bez napelniaczy. ....	71
Rysunek 32. Wykres przedstawiający zależność naprężenia ( $\sigma$ ) względem procentowego odkształcenia ( $\epsilon$ ) dla próbek kompozytów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych OXI i 4DIOL na bazie żywicy Epoxy harz L. ....	72
Rysunek 33. Fragment skrzydła wykorzystany do badań w tunelu aerodynamicznym. Próbkę w postaci powłok wykonanych z kompozytów żywicy oraz próbka referencyjna są numerowane i mają kolor czerwony. ....	73
Rysunek 34. Dron użyty do testów polowych podczas przygotowań do startu. Literą A oznaczono fragmenty skrzydeł z naniesionymi powłokami w postaci piaskowanych kompozytów żywicy EPHL modyfikowanej OXI i 4DIOL. ....	75
Tabela 1. Rodzaje i warunki występowania oblodzenia. ....	11
Tabela 2. Zestawienie próbek wytworzonych w procesie modyfikacji chemicznej podłoży modelowych wraz z próbkami referencyjnymi oraz nazwami użytych modyfikatorów. ....	23
Tabela 3. Rezultaty optymalizacji procesu przygotowywania kompozytów. ....	27
Tabela 4. Zestawienie parametrów procesu piaskowania wraz z wynikami wartości kąta zwilżania (WCA) uzyskanymi dla próbki modyfikowanego kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 9 % wag. nanocząstek $Al_2O_3$ oraz 30% wag. mikrokul $SiO_2$ . ....	29


Tabela 5. Optymalizacja parametrów procesu modyfikacji żywicy związkami fluorowanymi. .....	31
Tabela 6. Zestawienie wybranych żywic. ....	33
Tabela 7. Zestawienie wybranych środków sieciujących. ....	34
Tabela 8. Zestawienie wybranych modyfikatorów. ....	34
Tabela 9. Zestawienie wybranych modyfikacji.....	36
Tabela 10. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Epidian 5. ....	44
Tabela 11. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Epoxy harz L.....	45
Tabela 12. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Araldite GY240. ....	46
Tabela 13. Zestawienie wartości T5%, T10% i pozostałości materiału po badaniu dla próbek modyfikowanych żywic Araldite GY250. ....	47
Tabela 14. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy EPHL. ....	49
Tabela 15. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy A240. ....	49
Tabela 16. Zestawienie temperatur przejść szklistych w trakcie pomiaru DSC dla próbek żywicy A250. ....	50
Tabela 17. Zdjęcia próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia. ....	66
Tabela 18. Zestawienie wartości kąta zwilżania (WCA) dla próbek przed i po testach przyspieszonego starzenia oraz po ich reteksturyzacji. ....	67
Tabela 19. Zestawienie wartości adhezji lodu (IA) dla próbek poddanych testom przyspieszonego starzenia. ....	68
Tabela 20. Rezultaty badań jakościowych w tunelu aerodynamicznym w postaci zdjęć z występującym, bądź niewystępującym oblodzeniem dla próbki referencyjnej (żywica EPHL) oraz próbek piaskowanych kompozytów tej żywicy modyfikowanych za pomocą OXI i 4DIOL. Literą „A” oznaczono krawędź natarcia skrzydła. ....	74

## 10. Załączone publikacje oraz dorobek naukowy

### 10.1. Publikacja 1

Surfaces and Interfaces 23 (2021) 100987

---




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Surfaces and Interfaces

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces](http://www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces)




---

### Environmental testing of hydrophobic fluorosilane-modified substrates

M. Piłkowski<sup>a</sup>, G. Morgiante<sup>a</sup>, J. Myśliwiec<sup>b</sup>, M. Kuchowicz<sup>a</sup>, J. Marczak<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Lukasiewicz Research Network – PORT Polish Center for Technology Development, 147 Stabłowicka St., 54-066, Wrocław, Poland*  
<sup>b</sup> *Advanced Materials Engineering and Modelling Group, Wrocław University of Science and Technology, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland*



---

**ARTICLE INFO**

**Keywords:**  
Surface  
Environmental testing  
Hydrophobicity

**ABSTRACT**

Surface wettability is one of the key properties in coating science. Development of non-wettable (superhydrophobic) materials is a promising field of study, leading to many potential applications such as anti-icing, drag reduction, anti-corrosive or foul-proof materials. Different approaches to this problem led to several solutions, among which vapor phase modification seems very promising. The effects of such modification were investigated on glass and silica substrates to define changes in surface wettability. The surface was cleaned and activated by low pressure plasma and modified with fluorosilanes. Chosen modifiers were PFOTS and PFDTs. Samples were also tested in different environmental conditions in climate chamber. Obtained materials were characterized by water contact angle (WCA), surface free energy (SFE, van Oss-Good method), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) measurements. The results allowed to define surface wettability, and the impact of temperature and humidity on modified surfaces. Moreover, XPS results enabled to determine chemical composition of surface and AFM was used to analyse substrate roughness change after modification. Conducted studies allow for better understanding of surface properties modelling and also put a light on environmental durability of modified materials like nanocomposites or coatings.

---

#### 1. Introduction

In recent years hydrophobic materials seems to be even more appreciated in various branches of industry. Researchers focused on hydrophobicity are usually referring to biomimetic and famous lotus leaves structure, fish scales or water striders ability to slide on water surface. This naturally occurring phenomena forced material scientists to consider biomimetics as a tool for designing surface topography. This approach gave a lot of information about different types of surfaces and left an open window for scientists specialized in material, surface and coating science [1–3]. Due to this fact high water repellency became one of key properties of for example self-cleaning, anti-corrosive, deicing or anti-icing materials [2–4]. Definitive effect might be achieved through different methods such as various types of chemical modifications, regular or stochastic texturisation and even combination of both. This leads to different solutions each with their own upsides and downsides. Depending on final applications, scientists from different fields are trying to find balance between high performance material properties and reasonable economic approach. Water repellency of hydrophobic materials is defined by water contact angle (WCA), which has to be above 90° or above 150° (with sliding angle below 10°) in case of

superhydrophobic materials [5,6]. Another important parameter of surface wettability is surface free energy (SFE). From the point of view of thermodynamics, it is a work of adhesive/cohesive forces which are needed to create interface surface unit between two separate phases [7]. Values of contact angle from liquids of different polarity, especially two polar liquids (e.g. water, glycerin) and one nonpolar (e.g. diiodomethane) can be used to calculate materials surface free energy, which contains information how materials act against different chemical/physical interactions. Understanding material's possibility to create hydrogen bonds and long range interactions is crucial to describe adhesion of liquid to material's surface. Among different methods of SFE measurement we decided to use this developed by van Oss-Good. In this method, mentioned interactions can be calculated with CA of three different liquids: polar, bipolar and nonpolar.

Among excellent hydrophobic compounds in terms of chemical structure are: fluoropolymers (poly(tetrafluoroethylene), poly(vinylidene fluoride)) [8,9] and fluorosilanes (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane PFOTS or 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane PFDTs). Mentioned fluoropolymers are rather used as bulk materials with defined properties, which may not be applied to all desired branches of industry. They also show weak adhesion to different kind of substrates

\* Corresponding author.

E-mail address: [jacek.marczak@port.lukasiewicz.gov.pl](mailto:jacek.marczak@port.lukasiewicz.gov.pl) (J. Marczak).

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100987>

Received 22 December 2020; Received in revised form 26 January 2021; Accepted 29 January 2021

Available online 2 February 2021

2468-0230/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

leading to low mechanical properties. This issue might be dealt with by deposition on substrate, however coatings obtained this way might be thick. As a result, surface roughness could be reduced, which in the end would affect negatively on overall wettability [10]. Moreover, from economical point of view, fluoropolymers are found to be more expensive than aliphatic ones and usually their processing requires more sophisticated methods. Fluorosilanes on the other side are relatively cheaper and have a promising application in vapor phase surface modification because of their lower boiling points [11,12]. Moreover silanes can be used to prepare thin molecular layers which can change chemical structure of the surface and lower its surface free energy without the impact on desired micron-sized roughness [10]. What is more, SFE acquired during mentioned vapor modification is comparable to this acquired with PTFE [12]. Surface hydrophobization with the use of silanes may be preceded by the activation of the surface by means of low-temperature air plasma. In this process, -OH groups are generated on the surface, to which the chains of silane molecules will then attach. It is a surface activation method that is more often used to modify the various materials, including ceramics [13–15].

There are several different methods of surface chemical modification used in wet or vapor phase techniques. Wet chemical modification process does not need sophisticated equipment but requires high amounts of organic solvents, which are a problematic waste. This makes vapor modification techniques more favorable as a solvent free process in which low SFE and transparent layers of fluorosilanes can be obtained. Additionally it allows for high-efficient modifier usage [6,12–14,16–18].

In this paper we focused on plasma-assisted vapor modification of different substrates, as an effective method of acquiring hydrophobic, stable layers. Several aging tests have been prepared to check environmental resistance of obtained samples. Knowledge of wettability change after climate test is important for understanding the stability of obtained samples, such materials are commonly used as corrosion protection, anti-fogging or self-cleaning surfaces. Environmental durability can give important informations about protective coatings efficiency and durability in different conditions [19]. Hydrophobicity and environmental durability of obtained layers have been studied by analysis of surface topography, chemical composition, WCA, and SFE before and after aging tests.

## 2. Method

### 2.1. Chemical vapor modification

The chemicals used for chemical vapor deposition were 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane PFOTS (99%, Alfa Aesar CAS: 78560-45-9) or 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane PFDTS (99%, Alfa Aesar CAS: 78560-44-8). Substrates used for modification were glass slides (VWR INTERNATIONAL Poland) and silicon wafers (Si 1 0 0, Sievert Wafers). The modification process was divided into three parts. In the first step substrates were cleaned in deionized water and ethanol (99.8%), then pretreated in low temperature air plasma to make sure that all impurities were removed from the surface. Plasma treatment was conducted in Plasma Cleaner ZEPTO (produced by DIENER) at 110 W for 5 minutes. It was proven that other cleaning procedures leave organic contamination, caused by non-volatile substances, which are present even in high-purity solvents [20]. This step was also crucial in chemical modification process, because of substrate surfaces activation by -OH groups.

In the second step, pretreated substrates were put into glass vacuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar). Chemical modification process was conducted in low pressure and modifiers (PFOTS or PFDTS) vapors atmosphere. Process was carried out for 2 and 4 h to determine whether the time variation has an influence on the surface wettability properties. In the last step modified substrates were dried for 2 h in 60 °C. Acquired samples are shown in Table 1.

**Table 1**  
List of prepared samples.

Sample name	substrate	modifier	modification time	climate test
Si_unmodified_untested	Silicon wafer	–	–	untested
G_unmodified_untested	Glass	–	–	untested
Si_unmodified_TestA	Silicon wafer	–	–	Test A
G_unmodified_TestA	Glass	–	–	Test A
Si_unmodified_TestB	Silicon wafer	–	–	Test B
G_unmodified_TestB	Glass	–	–	Test B
Si_PFDTS_2h_untested	Silicon wafer	PFDTS	2 h	untested
G_PFDTS_2h_untested	Glass	PFDTS	2 h	untested
Si_PFDTS_4h_untested	Silicon wafer	PFDTS	4 h	untested
G_PFDTS_4h_untested	Glass	PFDTS	4 h	untested
Si_PFDTS_2h_untested	Silicon wafer	PFDTS	2 h	untested
Si_PFDTS_4h_untested	Silicon wafer	PFDTS	4 h	untested
G_PFDTS_4h_untested	Glass	PFDTS	4 h	untested
Si_PFDTS_2h_TestA	Silicon wafer	PFDTS	2 h	Test A
G_PFDTS_2h_TestA	Glass	PFDTS	2 h	Test A
Si_PFDTS_4h_TestA	Silicon wafer	PFDTS	4 h	Test A
G_PFDTS_4h_TestA	Glass	PFDTS	4 h	Test A
Si_PFDTS_2h_TestA	Silicon wafer	PFDTS	2 h	Test A
G_PFDTS_2h_TestA	Glass	PFDTS	2 h	Test A
Si_PFDTS_4h_TestA	Silicon wafer	PFDTS	4 h	Test A
Si_PFDTS_2h_TestB	Silicon wafer	PFDTS	2 h	Test B
G_PFDTS_2h_TestB	Glass	PFDTS	2 h	Test B
Si_PFDTS_4h_TestB	Silicon wafer	PFDTS	4 h	Test B
G_PFDTS_4h_TestB	Glass	PFDTS	4 h	Test B
Si_PFDTS_2h_TestB	Silicon wafer	PFDTS	2 h	Test B
G_PFDTS_2h_TestB	Glass	PFDTS	2 h	Test B
Si_PFDTS_4h_TestB	Silicon wafer	PFDTS	4 h	Test B
G_PFDTS_4h_TestB	Glass	PFDTS	4 h	Test B

### 2.2. X-ray photoelectron spectroscopy

Surface chemical composition and the electronic structure were investigated with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS spectra were acquired using ultrahigh vacuum PREVAC 426 system configuration, equipped with SCIENTA R3000 hemispherical spectrometer and X-ray Al K $\alpha$  source with additional monochromator. The base pressure in the analysis chamber during measurements was at the  $5 \times 10^{-10}$  mbar level.

Before the acquiring spectra from tested samples, spectra from Ag, Au, and Cu polycrystalline foils were taken to ensure the resolution, energy scale and work-function shift of the analyzer. Also spectra from samples without adlayer were taken to check possibility of surface charging. To decrease background noise every sample was measured three times (separately), and additionally C1s high resolution region was recorded. The survey scan was taken with 0.1 eV step and 0.5 s exposition time, whereas C1s region was recorded with 50 meV step and elongated time for each point – 1 s. The pass energy both cases was 100eV.

All acquired spectra were calibrated to carbon C1s photoemission line at 285 eV. The overall resolution of the spectrometer during measurements was 0.65 eV as a full width of half maximum (FWHM) of the Ag3d<sub>5/2</sub> line. After subtraction of the Shirley-type background, the core-

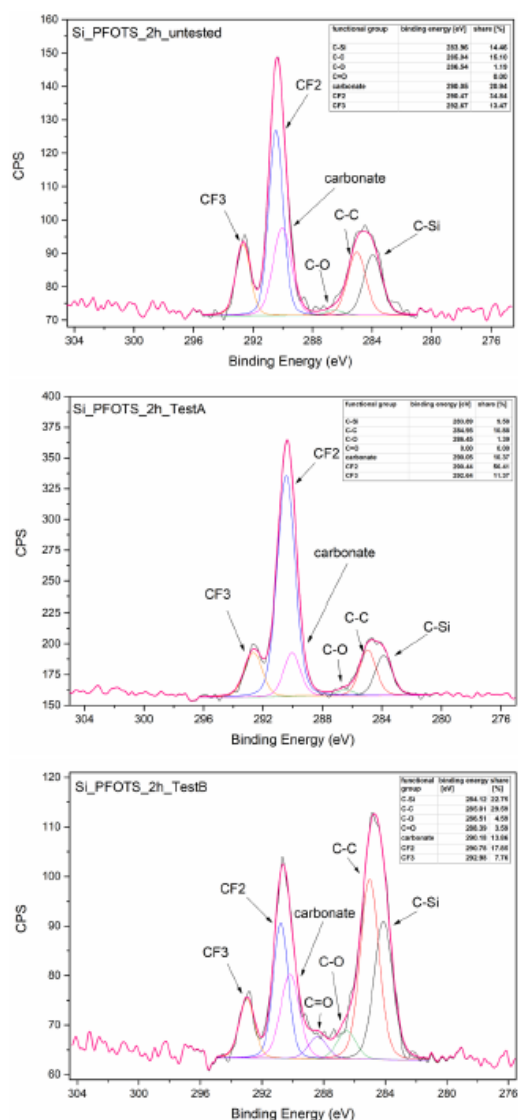


Fig. 1. XPS C1s decomposition - functional groups comparison.

level spectra were decomposed into main components with mixed Gaussian-Lorentzian lines (70% G + 30% L for majority of photoemission-peaks) by a non-linear least squares curve-fitting procedure, using CasaXPS software. The XPS spectra (both survey scan and C1s region) were taken 3 times, one after another. Next those 3 spectra were summed and analysis procedure were performed. This procedure gives opportunity to compare individual spectra and evaluate surface charging or decomposition. Precise analysis of surface chemical composition and functional group characterization allowed for better understanding of wettability phenomena. XPS also provided information about efficiency of chemical modification.

### 2.3. Wettability measurements

Wettability of acquired samples has been determined using goniometer (Data Physics OCA 35). Contact angle (CA) has been measured by sessile drop method using 5  $\mu$ l droplets of distilled water on 5 different points of the sample to ensure of surface homogeneity and obtain statistically correct results (measurement conditions: temperature 25 °C, humidity 50%). Additionally, surface free energy has been calculated on the same apparatus by the Van Oss-Good method. A set of standard liquids was chosen for its determination: distilled water, diiodomethane (99%, Sigma Aldrich CAS: 75-11-6), and glycerin (99.5%, Sigma Aldrich CAS: 56-81-5).

### 2.4. Climatic tests

Temperature and humidity influence on wettability of obtained samples has been studied using a climate chamber (Weiss WK3 340/70). Climate tests were programmed for 300 h in 80 °C, with humidity approx. at 50% (test A) and at 90% (test B). Samples after climate tests were measured the same way as untested samples.

### 2.5. Atomic force microscopy

Roughness and general topography were studied by Atomic Force Microscopy (AFM) - Bruker (equipped with FastScan head), working in air conditions. This equipment allows to scan area of about 30  $\times$  30  $\mu$ m in XY plane parallel to the microscopy work surface. The Z-scale is in this configuration limited to 3  $\mu$ m. The scan probes used in measurements were Bruker's FastScan C, silicon nitride tips with spring value 0.4–1.2 N/m. Working in Peakforce QNM measurement mode, regardless of physical size of scanned area, every picture was created by a 512  $\times$  512 points matrix. AFM images were analyzed using WSxM software [21].

Samples were kept in laboratory conditions (humidity 33  $\pm$  1%, temperature 21.6  $\pm$  0.3 °C) before measurement. Sample roughness may have an impact on surface wettability, therefore AFM provides information important for understanding further results.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Surface structure analysis

Data provided by XPS analysis allowed for deeper understanding of chemical composition of surface layer and therefore its impact on samples wettability (Fig. 1). Measurements were performed on different samples of PFOTS or PFDTs layers on Si wafers. Variables included in measurements are as follows: modification time (2 h and 4 h), modifier (PFOTS and PFDTs) and sample treatment condition (untested, test A and test B).

Exemplary XPS spectra are presented on Fig. 1, rest of XPS results can be found in supplementary materials. The evolution of carbon core level (Fig. 1) was presented to observe different carbon bands, including most important CF<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>. Highest impact of humidity on chemical structure was observed in silicon wafer modified with PFOTS for 2 h (Si\_PFOTS\_2h\_untested, Si\_PFOTS\_2h\_TestA and Si\_PFOTS\_2h\_TestB). Significant increase in C-C peak along with decrease in CF<sub>2</sub> peak can be caused by layer degradation in high humidity conditions.

### 3.2. Wettability measurements

Surface hydrophobicity depends strictly on functional groups located on the top layer of materials. According to that, surfaces with -CF<sub>2</sub>- and -CF<sub>3</sub> groups should provide higher WCA values than those with -CH<sub>2</sub>- and -CH<sub>3</sub> [16].

Water contact angle (WCA) values of obtained layers have been shown in Fig. 2. Obtained WCA values of non-tested samples are comparable and vary between 103°–109°. However, relations of different

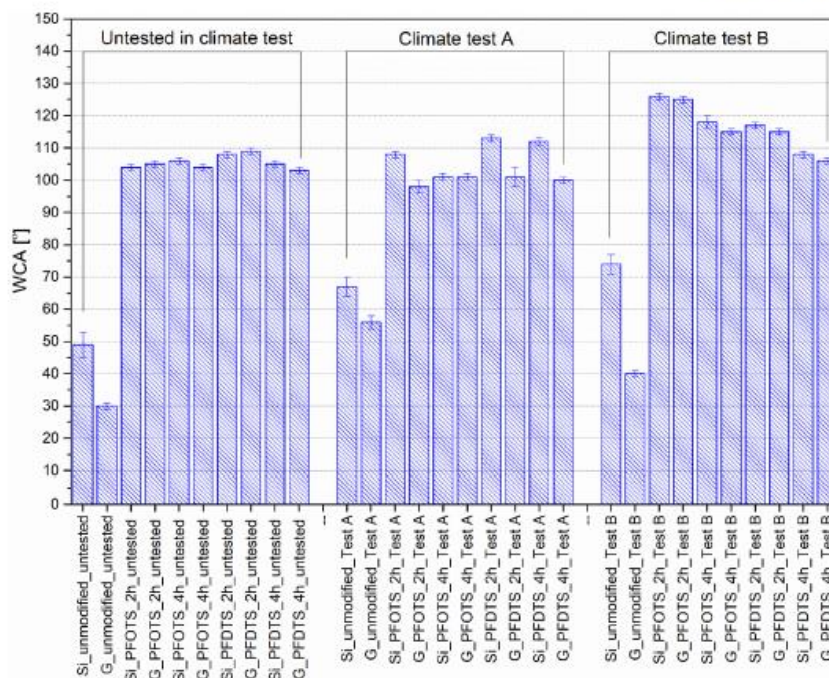


Fig. 2. WCA values with standard deviation of prepared samples.

SFE components is worth mentioning. SFE can be divided into dispersal component (LW) and acid-base component (AB), this allow for better understanding of wettability mechanism, as dispersal component can inform about long distance forces (Lifshitz van der Waals interactions) or acid-base interaction (hydrogen interaction based) [5,22]. At Fig. 3 it can be observed that LW component of SFE is higher than AB, which means, that van der Waals forces have higher impact on surface/liquid interactions.

At Figs. 2 and 3 an impact of climatic test on hydrophobic properties of prepared layers has been shown. In test A, PFDTs on glass samples (G\_PFDTS\_2h\_TestA and G\_PFDTS\_4h\_TestA) showed weaker resistance to aging test than PFOTS on glass (G\_PFOTS\_2h\_TestA and G\_PFOTS\_4h\_TestA), which can be observed via lower WCA and higher SFE values (samples after test A). Moreover AFM topography images proved higher PFDTs degradation in comparison to PFOTS on Si wafer for samples after test A – decreasing of RMS values for PFDTs samples after test A and higher distance between the modifier structures can be observed (Fig. 5). Mentioned above WCA results showed, that changes in topography can be similar in case of PFDTs layer on the glass substrates after test A. PFOTS results differ on both substrates, regardless of that values vary between 98–108° while PFDTs-modified samples showed WCA between 81–113°. Summarizing, results of samples after exposition to high temperature and low humidity (test A) for PFDTs layers showed higher degradation than PFOTS in case of glass substrate. It is showed that surface roughness of modifier layer on silicon wafer after test A changed (RMS is lower in comparison to untested surfaces). Moreover the distance between the modifier structures is bigger after test A than in case of untested samples. Increasing distance between the modifier structures can be also observed in samples after test B in comparison to test A and untested samples and it is a result of layer degradation [23]. If this phenomena is observed on silicon samples it

also probably exists on glass substrate, where additionally higher substrate roughness can be observed and degradation might be much more stochastic. Moreover, it can be a result of more -OH groups in the gaps of rough surface of glass slides, which could cause a thin film of water and local wettability increase. According to that, WCA values of modified rough glass substrates are significantly lower than for smooth silicon wafer.

The results of test B (Figs. 2, 3) show impact of high humidity on hydrophobic properties of prepared samples. In addition, longer modification time resulted in lower hydrophobicity of tested layers. Increased humidity can lower inner stress in material and its degradation, leading to higher WCA, thus improving wettability. The highest water contact angle values were obtained for both silica and glass substrate after 2 h modification with PFOTS and climate test B (sample Si\_PFOTS\_2h\_Test B and G\_PFOTS\_2h\_Test B). SFE determined after climate test B has similar tendencies, however LW component becomes dominant (values vary between 10–25 mJ/m<sup>2</sup>) for SFE values due to lowering of AB component down to 1–4 mJ/m<sup>2</sup>.

It is shown that higher WCA values were acquired with the use of PFOTS (difference stays around 10°). When comparing samples with different modification time, it was noticed that after climate tests, 2 h modification process leads towards highest contact angle. This may be caused due to material stress reduction during climate test B. Longer modification time provides thicker modifier layer, which is more vulnerable to material stress.

### 3.3. Topography

Surface topography investigated with AFM contains information's about analyzed roughness of samples on silicon substrate. Root Mean Square (Sq RMS) was chosen to represent surface roughness, as it shows



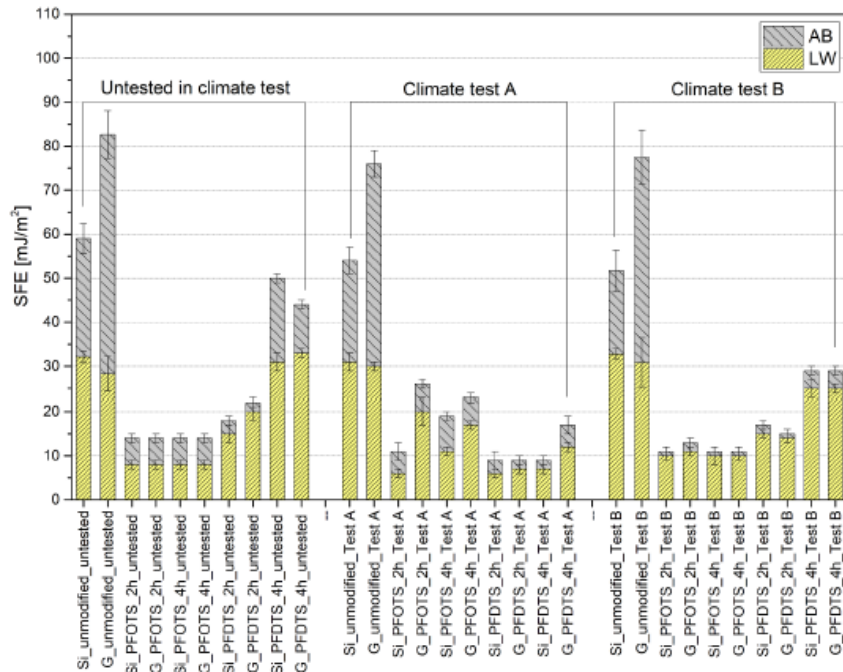


Fig. 3. SFE values comparison of prepared samples.

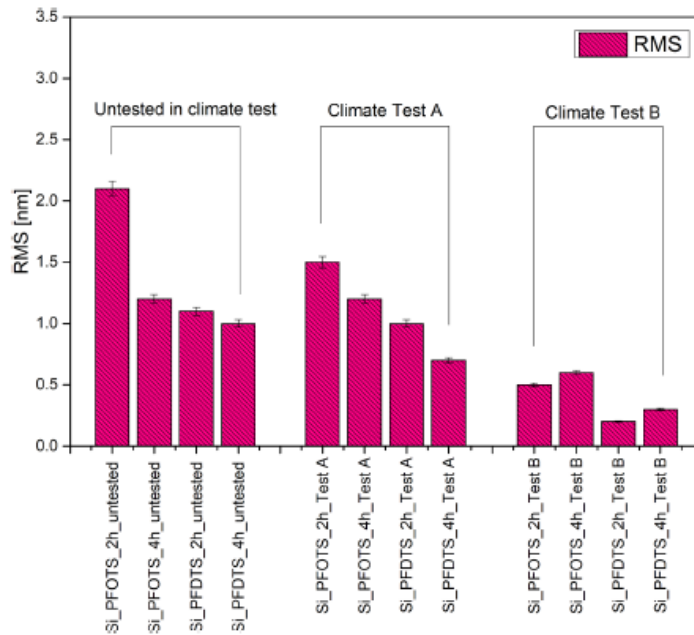


Fig. 4.  $\zeta$  RMS values of acquired samples.



Fig. 5. AFM topography 3D images (5 × 5 μm) of samples.

root mean square of surface peaks and valleys on desired length, extended to scanned surface area of a sample. Highest roughness factor can be observed in sample Si\_PFOTS\_2h\_untested which is around 2.1 nm. Moreover Sq RMS values presented on Fig. 4 showed, that after climate test surface roughness values of obtained samples became lower

than before. This is more noticeable within test B results. This could be caused by humidity leading to surface smoothing.

Samples modified with PFOTS showed higher roughness values than PFDTS samples in compared test conditions. It was proven that climate test affects surface roughness. Climate tests shows gradual decrease in Sq

RMS values making samples more smooth compared to untested ones. Aging tests caused lowering the CF3 and CF2 peaks (Fig. 1) with increasing wettability of samples after test B, what can be observed in Fig. 2. It is a result of layer degradation which can be seen also in AFM images (Fig. 5). Surface roughness and what is more important distance between the structures of texturized surface have an influence on samples wettability in case of transitions from Cassie-Baxter to Wenzel wettability regime, what is well known in the literature [24,25]. AFM images (Fig. 5) show, that after climate test B surface texture of the samples looks different than untested ones - the distance between obtained pillar-like modifier structures is bigger than in case of samples without climate test or after test A. This bigger distance between surface structures (made by modifier) after test B caused lowering the RMS values for samples after test B. Presented on Fig. 5, AFM topography images for samples after test B showed that surface structures made of modifier even with bigger distance between them (in comparison to samples untested or after test A) are still active in wettability process of the samples which affect the WCA and SFE of obtained surfaces and caused increasing of their hydrophobicity [25].

WCA of samples after test B is higher, probably due to reorientation of surface structures made of modifier (perfluorochains of modifier). Nature of this change could lie in both surface stress relaxation and modifier chain reorientation [19,26].

To summarize, for unmodified substrates, the main factor affecting the hydrophobicity is the modifier's SFE and surface roughness. In the case of materials after climatic tests, the decisive factor is the roughness of the material, the SFE of the modifier and the degradation of the layer (defects in the coating structure observed as structures of the modifier), which affect the behavior of water droplets on the tested surfaces. In discussed results, the surface roughness of the substrate and the degradation of the modifier layer have a significant impact on the wettability results. Even the distances between the structures created by the modifier on the substrate surface have an influence on the hydrophobicity of the material and its wettability by water.

#### 4. Conclusion

In summary, two types of substrate were modified with chosen fluorosilanes (PFOTS and PFDTS). Results from WCA and SFE had proven that acquired surfaces are more hydrophobic than unmodified substrates, which indicates successful modification. AFM was provided for silicon samples because glass sample have microroughness which is above measurement range for this technique. Difference in wettability of samples with the same modification but on different substrates are caused by different material roughness [11]. We can observe, that even nano-scale roughness of the samples can affect their wettability.

Moreover, both climate tests: A and B, have shown impact on modified samples. Their roughness became lower after climate tests. Test B with RH about 90% was not as degradable for the samples hydrophobicity as test at RH about 50%, which was observed in WCA and SFE values of tested surfaces (Figs. 4 and 5). It could be connected to prepared materials stress in drier conditions. Moreover, change in carbon bands ratios shown in XPS spectra (Fig. 2) after test B suggest that modifier chain could be reoriented. Due to that it is possible for samples to have higher hydrophobicity after test [19]. Moreover changes in samples topography after test B have an influence on their wettability, what can be observed on Fig. 5. The distance between modifier structures caused lowering the RMS values, but increasing the hydrophobicity, what can be explain by the surface structures arrangement in transitions at Wenzel-Cassie-Baxter wettability regimes area. Obtained results might also suggest that whilst some improvement on hydrophobicity can be achieved by CVD technique, longer modification time doesn't significantly improve hydrophobic properties of chosen substrates. The reason is probably connected to the time of modification which seems to be optimal at 2 h process. The highest WCA values (about 126°) have been obtained for silica and glass substrates using 2 h

modification in PFOTS, after climate test B.

#### CRedit authorship contribution statement

**M. Piłkowski:** Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **G. Morglante:** Validation, Investigation, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing. **J. Myśliwiec:** Writing - original draft, Writing - review & editing. **M. Kuchowicz:** Validation, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing. **J. Marczak:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by the National Centre for Research and Development under the 9th edition of the LIDER programme through the project contract No. LIDER/47/0194/L-9/17/NCBR/2018 "Technology development for the production of passive anti-icing systems based on innovative superhydrophobic epoxy nanocomposite coatings".

#### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.surfin.2021.100987.

#### References

- [1] H. Hervébellanger, T. Darmanin, E. Taffin De Givenchy, F. Fréde, F. Guittard, Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories, *Chem. Rev.* 114 (2014), <https://doi.org/10.1021/cr400169m>.
- [2] Y. Zhu, F. Sun, H. Qian, H. Wang, L. Mu, J. Zhu, A biomimetic spherical cactus superhydrophobic coating with durable and multiple anti-corrosion effects, *Chem. Eng. J.* 338 (2018) 670–679, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.082>.
- [3] G. McHale, M.I. Newton, N.J. Shirtcliffe, Water-repellent soil and its relationship to granularity, surface roughness and hydrophobicity: a materials science view, *Eur. J. Soil Sci.* 56 (2005) 445–452, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00683.x>.
- [4] Y. Zhang, F. Ren, Y. Liu, A superhydrophobic EP/PDMS nanocomposite coating with high gamma radiation stability, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 405–410, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.019>.
- [5] B.J. Firlík Sebastian, Molenda Jarosław, Comparison of methods for the surface free energy determination of polymeric layers aligning liquid crystals, *Chemik* 64 (2010) 242–245.
- [6] M. Żenkiewicz, Zwiłzalność powierzchni, (n.d.). <http://home.agh.edu.pl/~k-mr/instrukcje/zwilzalnos.pdf>.
- [7] M. Żenkiewicz, Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000, [https://www.księgarnia.warszawa.pl/książka/3318\\_adhezja\\_i\\_modyfikowanie\\_warstwy\\_wierzchniej\\_tworzyw\\_wielkocząsteczkowych](https://www.księgarnia.warszawa.pl/książka/3318_adhezja_i_modyfikowanie_warstwy_wierzchniej_tworzyw_wielkocząsteczkowych) (accessed March 25, 2019).
- [8] J. Zhang, Z. Song, B. Li, Q. Wang, S. Wang, Fabrication and characterization of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation, *Desalination* 324 (2013) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.05.018>.
- [9] S. Wang, Y. Li, X. Fei, M. Sun, C. Zhang, Y. Li, Q. Yang, X. Hong, Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly(vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy-siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: a possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle, *J. Colloid Interface Sci.* 359 (2011) 380–388, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.004>.
- [10] B. Bhushan, Biomimetics. Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology, in: Springer Series in Materials Science, 279, Springer International Publishing, 2018.
- [11] B. Bhushan, D. Hansford, K.K. Lee, Surface modification of silicon and polydimethylsiloxane surfaces with vapor-phase-deposited ultrathin fluorosilane

- films for biomedical nanodevices, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24 (2006) 1197–1202, <https://doi.org/10.1116/1.2167077>.
- [12] M. Psarski, J. Marczak, G. Celichowski, G.B. Sobieraj, K. Gumowski, F. Zhou, W. Liu, Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 1197–1201, <https://doi.org/10.2478/s11534-012-0114-z>.
- [13] J. Marczak, M. Kargol, M. Psarski, G. Celichowski, Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties, *Appl. Surf. Sci.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.071>.
- [14] V. Silverio, P.A.G. Canane, S. Cardoso, Surface wettability and stability of chemically modified silicon, glass and polymeric surfaces via room temperature chemical vapor deposition, *Colloids Surf. A* 570 (2019) 210–217, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.032>.
- [15] T. Goto, H. Katsui, Chemical Vapor Deposition, in: *Handbook of Solid State Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, pp. 399–428, <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol2025>.
- [16] J. Ou, W. Hu, M. Xue, F. Wang, W. Li, Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection, (2013). <https://doi.org/10.1021/am4000134>.
- [17] J.-C. Liu, H. Li, M. Batmunkh, X. Xiao, Y. Sun, Q. Zhao, X. Liu, Z.H. Huang, T.Y. Ma, Structural engineering to maintain the superior capacitance of molybdenum oxides at ultrahigh mass loadings, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 23941–23948, <https://doi.org/10.1039/c9ta04835a>.
- [18] J.-C. Liu, Z.-H. Huang, T.-Y. Ma, Aqueous supercapacitor with ultrahigh voltage window beyond 2.0 volt, *Small Struct.* 1 (2020), 2000020, <https://doi.org/10.1002/str.202000020>.
- [19] G. Barati Darband, M. Aliolkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli, Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability, *Arabian J. Chem.* 13 (2020) 1763–1802, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.013>.
- [20] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 1091–1127, <https://doi.org/10.1163/156856193X006600>.
- [21] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, WsXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 1–8, <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [22] P. Król, B. Król, K. Pieliłchowska, S. Pikus, Comparison of phase structures and surface free energy values for the coatings synthesised from linear polyurethanes and from waterborne polyurethane cationomers, *Colloid Polym. Sci.* 289 (2011) 1757–1767, <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2515-8>.
- [23] E.M. Han, L.M. Do, N. Yamamoto, M. Fujihira, Study of interfacial degradation and morphological change of the vapor-deposited bilayer of ALQ3/TPD for organic electroluminescent devices by AFM and PL technique, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Technol. Sect. A* 267 (1995) 411–416, <https://doi.org/10.1080/10587259508034024>.
- [24] C. Priest, T.W.J. Allrecht, R. Sedev, J. Ralston, Asymmetric wetting hysteresis on hydrophobic microstructured surfaces, *Langmuir* 25 (2009) 5655–5660, <https://doi.org/10.1021/la804246a>.
- [25] Y. He, C. Jiang, S. Wang, Z. Ma, W. Tian, W. Yuan, Tailoring anisotropic wettability using micro-pillar geometry, *Colloids Interface Sci. Commun.* 2 (2014) 19–23, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2014.08.002>.
- [26] B. Arkles, Silane and Surface: Hydrophobicity, Hydrophilicity and Coupling Agents, Gelest, Inc, 2011.



### Influence of chain length of organic modifiers in hydrophobization process on epoxy resin properties

G. Morgiante, M. Piłkowski, J. Marczak

Received: 27 July 2021 / Revised: 28 October 2021 / Accepted: 14 November 2021  
© The Author(s) 2022

**Abstract** Resins have been widely used in a variety of industry fields for more than a century, such as coatings, adhesives, or automotive. Their low cost and workability are extremely useful in creating more and more advanced materials due to their chemical structure (Ghaffari et al. in *Surf Interfaces* 17:100340, 2019). Common problem today is the wetting tendency of various materials which in the end can result in further damage in the structure because of atmospheric conditions. Nowadays, scientists are trying to find better ways to improve the properties of coatings or composites in cases like hydrophobicity or icephobicity. One of the examples are fluorinated organic compounds with good linking properties to the substrate (Qin et al. in *Mater Today Commun* 22:100770, 2020). Because of that, to improve the properties of a basic epoxy resin, its chain has been modified with hydrophobic compounds with different chain lengths. Influence of modifiers' molecule size on hydrophobic and ice adhesion properties of obtained epoxy resins has been tested. Chemical composition of prepared coatings was analyzed by FTIR. Moreover, their thermal stability was investigated using TG and DSC measurements. Additionally, wettability of the samples was analyzed with a goniometer. Furthermore, their ice adhesion tests were performed on a dedicated apparatus. As a result, presented work provides a critique overview and concept of promising icephobic and hydrophobic coatings in the industry. Moreover, these products have a high chance to be developed further.

**Keywords** Epoxy resin, Chemical modification, Organic modifiers, Coatings, Surface wettability

#### Introduction

Destructive effects of icing can be observed on many industry areas, e.g., aviation, energetics—wind turbines, or electrical tractions. Ice can lower the efficiency of devices or it may contribute to their destruction, even to aircraft crashes. Due to ice accretion's influence on the ability of solar devices or wind turbines to produce electricity, many of them need to use systems of ice removal. The removal of ice can be classified into two categories: active and passive solutions. Active solutions are methods of removing ice after it has been deposited (deicing systems); these include mechanical scraping, thermal treatments, and the use of deicing fluids. Unfortunately, all of them need electricity to work. Moreover, they are characterized by low efficiency and high emission of CO<sub>2</sub> or toxic substances to the environment.<sup>3</sup> Therefore, new energy-saving solutions are sought. Passive solutions include treatments that can be applied to a surface prior to its use that would prevent the ice from adhering (antiicing systems). Active methods are currently widely used, but passive methods are cheaper and more environmentally friendly.<sup>3–5</sup> There is no known material that can completely prevent ice or snow from accumulating on its surface. Future solutions should be characterized by better mechanical properties, zero electricity consumption, and high efficiency in various weather conditions and should be in the form of durable coatings. One of the possible options may be the use of hydrophobic coatings. Due to excellent adhesion strength, mechanical property, and water and oil resistance of epoxy coating, epoxy resin has become the most popular coating material in the engineering field.<sup>6</sup> Modified epoxy antiicing coat-

This paper was presented at the Surfaces, Interfaces and Coatings Technology International Conference that was held virtually from April 7–9, 2021.

G. Morgiante, M. Piłkowski, J. Marczak (✉)  
Łukasiewicz Research Network – PORT Polish Center for  
Technology Development, 147 Stabłowicka St., 54-066  
Wrocław, Poland  
e-mail: jacek.marczak@port.lukasiewicz.gov.pl

Published online: 25 February 2022

ings based on low surface free energy have also received attention from researchers.<sup>7-11</sup> Daniel et al. used fully bio-based cardanol-modified epoxy and furfurylamine to react to prepare bio-based epoxy. By adding amino silicone oil as a low surface energy modifier to prepare an easy-to-deicing epoxy antiicing coating, ice coating strength can be as low as ~40 kPa.<sup>12</sup> Using high bonding strength of epoxy to introduce hydrophobic nanoparticles (such as PTFE and fluorinated SiO<sub>2</sub>) into coating system, preparation of superhydrophobic coatings can also achieve effect of antiicing and deicing.<sup>9,13</sup> Moreover, Rolére et al. described research on perfluorinated carboxylic acids as modifiers for epoxy resins.<sup>14</sup> What is more, they modified different resins with perfluorinated carboxylic acids. In their studies, authors focus on tetra-functional epoxy resin and its surface properties after different curing procedures. Results suggest that curing procedure is a major factor on composite properties.<sup>14,15</sup> In the literature, we can find publications that describe only wettability of epoxy resins modified by fluorinated acids without ice adhesion analysis of prepared materials. Glaris et al. described hydrophobicity improvement and modification method of epoxy resin using fluorinated acids,<sup>16</sup> just like Miccio et al., which correlated fluorine content in epoxy resin with obtained water contact angle using different combinations of epoxy resin/hardener and fluorinated acids.<sup>17</sup> It is well known that fluorinated polymers are characterized by low surface free energy and high water contact angle.<sup>18-21</sup> Moreover, epoxy resin modification methods using fluorinated compounds also are described.<sup>22,23</sup> Few articles present a correlation between chemical structure of fluorinated epoxy resins and ice adhesion properties, which is very important in the case of materials with low ice adhesion preparation for antiicing applications. The most important scientific problem needed to be solved is reducing ice adhesion. Thus, the presented work is focused on research for coating with low ice adhesion preparation and characterization. The mentioned coating material is based on chemical modification of commercial epoxy resin to improve its hydrophobic and ice adhesion properties. The influence of the type of fluorinated modifier and its molecule chain length on modified epoxy resin wettability and ice adhesion has been determined. What is more, the influence of surface chemical composition on surface free energy was established. Additionally, FTIR, DSC, and TGA measurements were carried out to assess chemical composition and thermal parameters of obtained materials.

## Experimental methods and materials

### Materials

Epoxy resin was prepared using commercially available Epidian 5 resin and IDA curing agent by CIECH

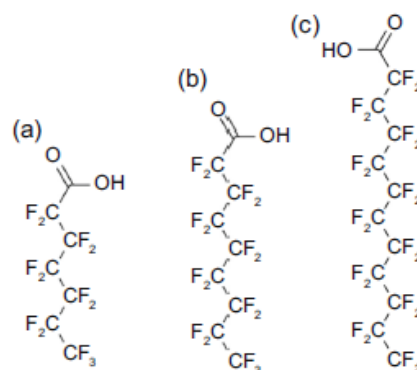
Sarzyna S.A. The modifiers used in this research were perfluoroheptanoic acid "C7" (98%, ABCR), heptadecafluorononanoic acid "C9" (>95%, TCI Chemicals) and perfluorododecanoic acid "C12" (96%, ABCR). The samples have been named by abbreviations of used modifiers (Fig. 1).

### Epoxy resin coatings preparation

The epoxy resin coatings were prepared by mixing epoxy (Epidian 5) with each of the modifiers with specific mass ratios (4 wt% of modifiers). Modifications have been carried out in the water bath at 80°C for 2 h. Obtained modified epoxy resins were cooled down at room temperature. After that, the curing agent was added into the modified resin in mass ratio 0.5:1 and mixed. The prepared mixture was then deposited on microscopic glass and left for curing in room conditions for 48 h. The properties of obtained coating samples were then examined. For the reference sample, unmodified epoxy resin has been taken for further research, which was prepared by mixing Epidian 5 with hardener IDA in mass ratio 0.5:1 and named in the article as "reference."

### Characterization

The wettability of the samples was determined on goniometer, and additionally, their icephobicity was tested on specially constructed apparatus for ice adhesion. Modification correctness was studied by FTIR analysis. Moreover, thermal properties of obtained samples were characterized via DSC and TG measurements.



**Fig. 1:** Structures of used fluoroalkyl modifiers: (a) perfluoroheptanoic acid—"C7," (b) heptadecafluorononanoic acid—"C9," (c) perfluorododecanoic acid—"C12"

### Water contact angle (WCA) measurements and surface free energy (SFE)

Wettability of obtained coatings has been determined using a goniometer (Data Physics OCA 35) at room temperature and humidity of about 50%. Measurements of the contact angles (CA) have been taken by sessile drop method using 5  $\mu$ L droplets of distilled water placed on five different points of the sample to ensure that the surface has its homogeneity and to maintain statistically correct results. In addition, surface free energy (SFE) has been calculated by the van Oss–Good method. The calculation has been determined by the standard liquids set: distilled water, diiodomethane (99%, Sigma-Aldrich CAS: 75-11-6), and glycerin (99.5%, Sigma-Aldrich CAS: 56-81-5).

### Ice adhesion

The ice adhesion measurements were based on a simple tensile test method. To keep the room temperature stable (19°C at 39.7% humidity), each test was carried out with a closed door of the apparatus (Fig. 2). They were performed using bulk water ice cubes (2 × 2 cm<sup>2</sup>, created with 5 mL of deionized water at –19°C in the freezer using silicone molds) which were hung on an actuator, then frozen on the cooled sample surface (with the thickness of 2 mm), and left for 10 min. The sample was firstly placed on a cooling system which was maintaining  $\sim(-10)^{\circ}\text{C}$  during the whole process. The ice cube (with a density of 830 kg/m<sup>3</sup>) was pressed to the surface for 30 s to eliminate the possibility of distance creation between the force probe and the sample. The removal force needed to detach the cube after the settled time was then calculated into the adhesion force by simple equation<sup>24</sup>:

$$\text{Ice adhesion strength} = \frac{F_s}{A} [\text{kPa}]$$

where  $F_s$  is the removal force needed to detach the ice cube from the surface [N] and  $A$  is the interface area of ice on the sample [mm<sup>2</sup>].

Each of the samples was measured a minimum of three times to receive statistically correct results. Tensometer (S2M/10N) with the accuracy class 0.02 was used in the apparatus. The loading rate was determined at 0.5 cm/s. Cohesion strengths of ice cubes were always higher than adhesion strength to the interface area. The cubes did not break and were detached without any signs of crushing.

### Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy

Structural changes in epoxy resin chains of the prepared samples after the modification process were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy

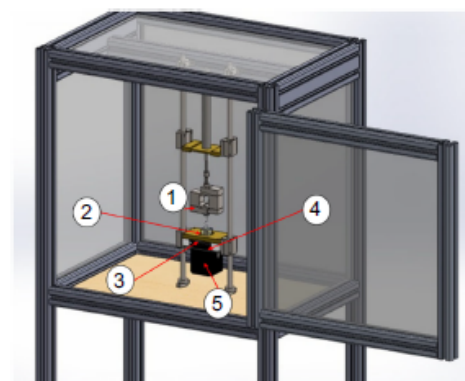


Fig. 2: A scheme of apparatus for ice adhesion measurements and its elements: (1) tensometer; (2) ice cube (2 × 2 cm<sup>2</sup>); (3) sample; (4) Peltier module; (5) cooling system

(Bruker FTIR Tensor 27). An FTIR apparatus equipped with MIRacle™ ATR attachment was used to obtain an infrared spectrum of absorbed emissions for each of the modifiers. Each of the coatings was scanned in the range of 450–4000 cm<sup>-1</sup> at room temperature. The acquired results were used to determine if the modification had occurred correctly.

### Thermogravimetry (TG)

The thermal stability of the cured resins has been measured by thermogravimetric analysis using Mettler Toledo TGA 2. Samples were weighed up to 5 mg, placed in corundum crucibles. Measurements were taken under nitrogen atmosphere in the temperature range from 25 to 460°C. The heating rate was set up at 10 K/min.

### Differential scanning calorimetry (DSC)

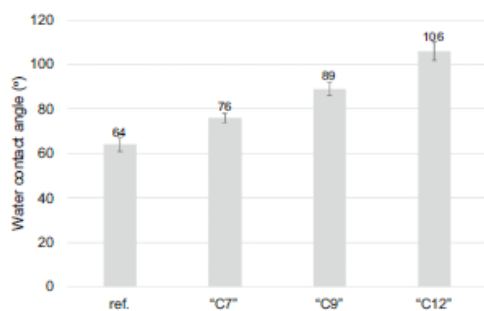
The measurements for the curing reactions were taken using a differential scanning calorimeter (Mettler Toledo DSC1) in DSC analysis. Samples with approximately 3.5 mg mass were put into crucibles and heated. The curves were registered at 10 K/min heating rate within the range from 0 to 100°C under nitrogen atmosphere.

## Results and Discussion

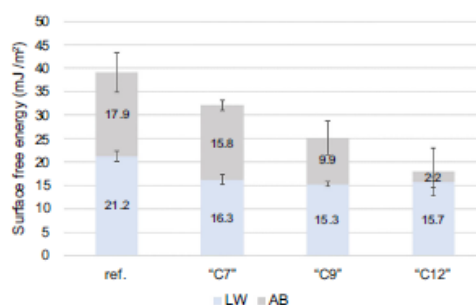
### Water contact angle (WCA) measurements and surface free energy (SFE)

In this article, epoxy resin (Epidian 5) was modified by fluorinated acids with different chain lengths of their

molecules. The influence of material modification on its final hydrophobic properties and ice adhesion has been studied. All prepared coating samples were analyzed in case of their hydrophobicity improvement by the chemical modification process. As a reference sample, unmodified epoxy resin has been used. First, water contact angle measurements were taken. The obtained results are shown in Figs. 3 and 4. The highest water contact angle ( $106 \pm 4^\circ$ ) and simultaneously the lowest surface free energy values ( $17.9 \pm 5.2 \text{ mJ/m}^2$ ) were achieved on sample modified by the "C12" compound. It can be also observed that the modification process was successfully ended as the received results were significantly higher in the case of WCA and lower in the case of SFE in all modified samples compared to the reference coating (epoxy resin without modification) although only "C12" showed hydrophobic properties (WCA above  $90^\circ$ ). It can be observed (Figs. 3 and 4) that with rising chain lengths of modifiers the molecule hydrophobic properties of modified samples are improved.<sup>17</sup> It is worth emphasizing that the "AB" component in surface free energy has been lowering in values with increasing modifier molecule chain length for modified samples. Moreover, the SFE component "AB" for the modified samples is lower than the "LW" component, indicating greater proportion of long-range interactions between the coating and the liquid. This translated into less possibility of hydrogen bond formation. Weaker interactions between coating and liquid also affect the cleaning properties of the produced coatings, which increased after modification, whereas the "LW" component stayed on a similar level to all modified coatings. The "AB" changes might have occurred due to the reduction in polar groups in the resin as a result of addition of hydrophobic fluorinated chain to the resin backbone chain. The almost linear changes in both WCA and SFE could point into the thesis



**Fig. 3 :** WCA values of obtained coatings: ref.—unmodified, cured epoxy resin Epidian 5; epoxy resin Epidian 5 after chemical modification by perfluoroheptanoic acid "C7," heptadecafluorononanoic acid "C9," and perfluorododecanoic acid "C12"



**Fig. 4:** Calculated surface free energy values with the sections of components of SFE calculation—"AB" (acid-base component) and "LW" (Lifshitz-van der Waals interactions). Obtained values of SFE and its components have been compiled for: ref.—unmodified, cured epoxy resin Epidian 5; epoxy resin Epidian 5 after chemical modification by perfluoroheptanoic acid "C7," heptadecafluorononanoic acid "C9," and perfluorododecanoic acid "C12"

approval as longer fluorinated modifiers' molecule chains enhance hydrophobic properties of modified samples more than the shorter ones.

#### Ice adhesion

Improved hydrophobic properties of modified epoxy resin coatings were promising; therefore, ice adhesion tests of the obtained samples were performed for materials with icephobic potential. The results of ice adhesion measurements are presented in Fig. 5.

Hejazi et al. stated that to determine if the material is icephobic, its adhesion to the ice on the surface has to be less than 100 kPa.<sup>25</sup> From the values in the graph, it can be stated that the reference sample is meeting the requirements to be considered slightly icephobic although its efficiency and properties needed to be improved. Looking further, there can be observed almost a linear decrease in the ice adhesion values of the obtained samples with increasing molecule chain length of used fluorinated compounds for epoxy resin modification. This correlates with the WCA and SFE measurements results obtained for the presented samples (Figs. 3 and 4). Ice adhesion values showed more than 15 kPa difference between modified "C12" and unmodified epoxy resin coating. The modification process improved hydrophobicity and icephobicity of the obtained samples. Moreover, the longer the modifier molecule, the higher the hydrophobicity and icephobicity that can be stated from the values presented in Figs. 3 and 5. Mirshahidi et al. showed that unmodified steel and aluminum substrates are characterized by high ice adhesion values (around 1300 kPa and 1400 kPa, respectively). Measurement method is similar to that discussed in this article, but



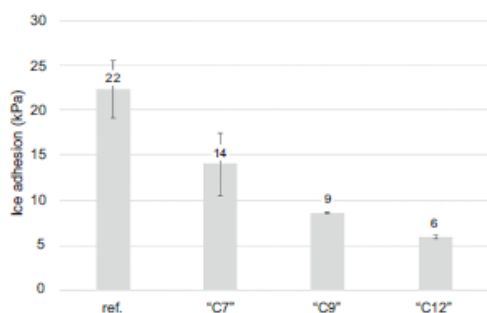


Fig. 5: Ice adhesion results for obtained coatings

tested materials and size and shape of the ice cube are totally different. The obtained results cannot be compared equally, but the differences between unmodified and modified samples can be seen. Unmodified surfaces have significantly higher ice adhesion values than the hydrophobic modified samples.<sup>26</sup>

#### Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy

Correctness of the chemical modification process has been tested using FTIR spectroscopy. Figure 6 shows the FTIR spectra of unmodified and modified coatings of epoxy resin. The colors have been pinned on each of the samples, starting from reference coating (black) through "C7" (red), "C9" (green), and "C12" (blue).

The observed peaks around  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  correspond to C–H from  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$ , and  $-\text{CH}_3$  groups, which were expected to be strongly present in the spectra considering the structures of used epoxy resin in the research samples.<sup>27,28</sup> The area of around  $1735\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  (peak A) and  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  (peak C) can correspond with C=O stretching from ester groups. The peaks listed as a point (B) in the range from  $1550$  to  $1600\text{ cm}^{-1}$  are characteristic for C=C stretching bands for aromatic rings absorption and also for N–H bending ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ) as the mark of amine groups present in the curing agent,<sup>29</sup> proving that the crosslinking has been achieved. The peaks range between  $1130$  and  $1160\text{ cm}^{-1}$  (marked as D) for samples 2, 3, and 4 and have been pinned for C–F from  $-\text{CF}_2$  and  $-\text{CF}_3$  groups.<sup>30</sup> It means that the modification has successfully occurred as the reference sample has no peaks in that wavelength. The presented spectra (Fig. 6) for modified resin showed that the modification process occurred correctly which was later on checked with DSC analysis.

#### Thermogravimetry (TG)

Data acquired from thermogravimetry analysis allowed for further DSC analysis and helped with the charac-

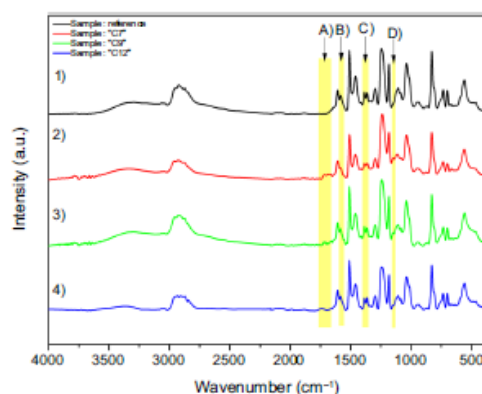


Fig. 6: FTIR spectra of obtained coatings: 1) reference—unmodified, cured epoxy resin Epidian 5; epoxy resin Epidian 5 after chemical modification by: 2) perfluoroheptanoic acid "C7," 3) heptafluorononanoic acid "C9," and 4) perfluorododecanoic acid "C12"

terization of thermal resistance of prepared coatings. Measurements were taken on samples of each resin and later on compared with each other to confirm the differences between modified coating and unmodified cured resin and also to check for the threshold for DSC temperature range. The curves have been framed into two-step decomposition ranges to pin the local maximum decomposition temperature and after reaching the plateau—general maximum decomposition temperature. The results collected from the measurements are provided in Fig. 7.

Comparing DTG results of reference sample and modified resins, there can be stated that rising chain length of modifiers could be a factor which has influence on thermal resistance of the material but in not a significant role. It is probably due to the growth of the structural density which could be the reason for decomposition delay for "C7" (red), "C9" (green), and "C12" (blue) with the biggest changes in the first ("C7"). It is apparently seen (Fig. 7) that all samples exhibit similar thermal behavior and two-step decomposition. Even though the  $\sim 13\text{--}15\%_{\text{mass}}$  temperature has been moved by approximately  $30^\circ\text{C}$ , the maximum decomposition ( $\sim 78\text{--}85\%_{\text{mass}}$ ) temperature has been registered at the same value ( $\sim 369^\circ\text{C}$ ) as the other mixes. It would mean that the modifiers used in the modification process can delay the start of the decomposition but cannot be taken as full decomposition retardants as the complete decomposition has been registered at  $460^\circ\text{C}$  on all samples.

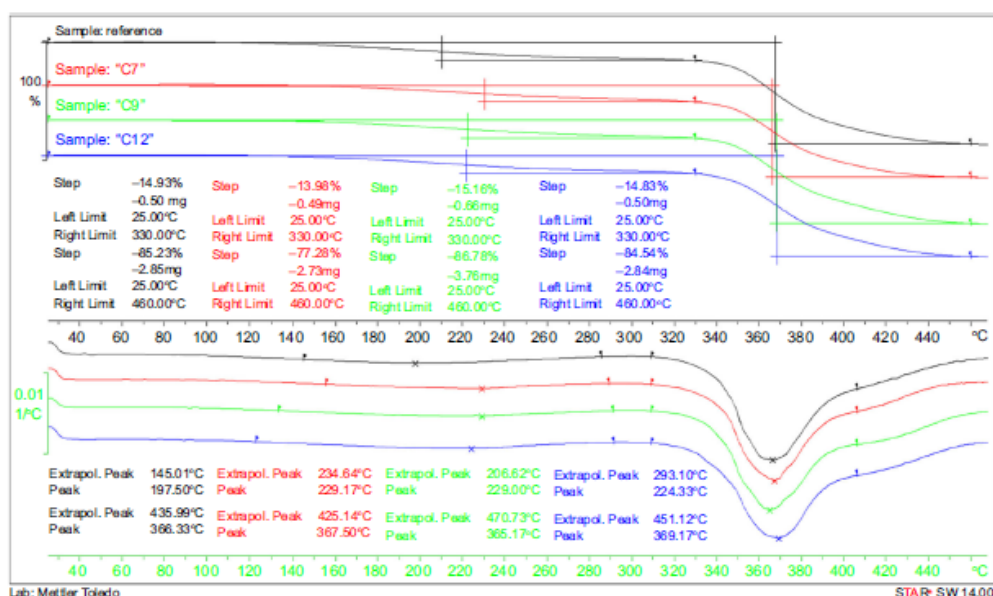


Fig. 7: TGA and DTG graph with the comparison of obtained coatings

#### Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC measurements were taken to check the curing process of unmodified and modified epoxy resin samples. The graphs were divided into two parts to show the observed changes in  $T_g$  and to compare the heating steps shown in Figs. 8 and 9 as the latter were meant to check if the previous heating and cooling were enough for establishing the glass transition temperature  $T_g$ .

The presented results in Fig. 8 show nonsignificant changes in  $T_g$  values. The glass transition temperature for the reference coating was set at 59.63°C, while for the samples "C7," "C9," and "C12" were set at 57.60°C; 57.55°C; and 56.82°C, respectively. The slight decrease in  $T_g$  could be probably an effect of some changes in crosslink density as stated by Miccio et al. that the rising chain length of fluorinated alkyl grafted into the resin seems to be the reason why that phenomenon has occurred.<sup>17</sup>

The repeated heating cycle after cooling (Fig. 9) has been carried out. Due to the fact that the work was provided on multicomponent systems, the second heating shows the results of reorganization of the samples' structure which was achieved by breaching the  $T_g$  value at the first cycle (Fig. 8). The glass transition temperature (midpoint ISO) has increased by similar values for all coatings (e.g., from 57.55 to

61.33°C for sample "C9"), indicating effective cross-linked polymer structures.<sup>31</sup>

#### Conclusions

The effects of modification with fluorinated acids on epoxy resins has been presented in this work. Additionally, focus on the chain length of modifiers and their influence on the hydrophobization process of coatings has been studied. The synthesis between the matrix and fluoroalkyl compounds has been successfully carried out which was proved with FTIR measurements.

The hydrophobicity and icephobicity along with surface free energy have been significantly improved by chemical modification of based epoxy resin (Epidian 5). The higher amount of fluorine groups in the modifier molecule used in the modification process determined the higher hydrophobicity and icephobicity of obtained samples. The prepared coatings have been characterized by slightly changed thermal stability as their starting decomposition temperature has been increased although their full decomposition temperature remained unchanged. The addition of fluorinated molecules into the backbone chain of the resin has its downside as the crosslinking density and glass transition temperature can be violated and decreased with

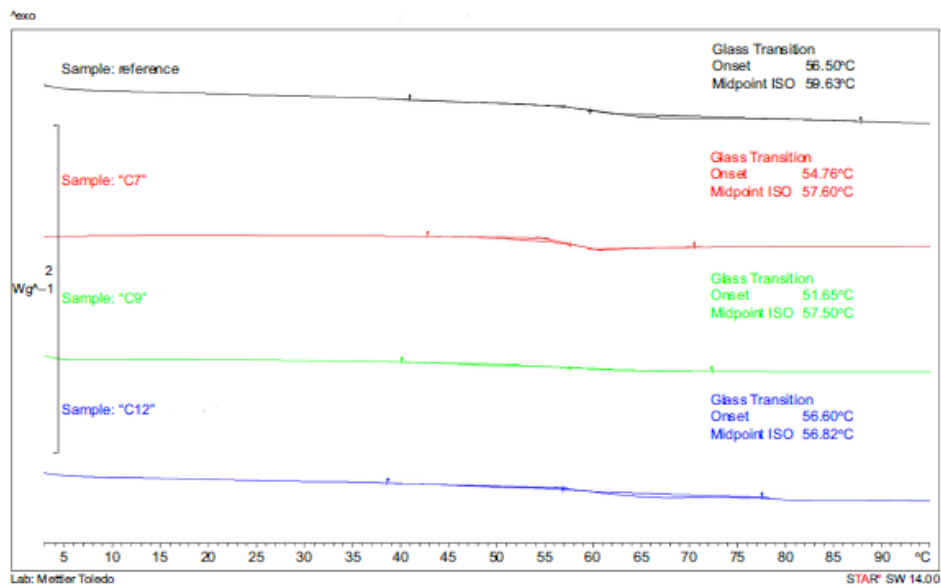


Fig. 8: DSC results of obtained epoxy coatings—first heating cycle

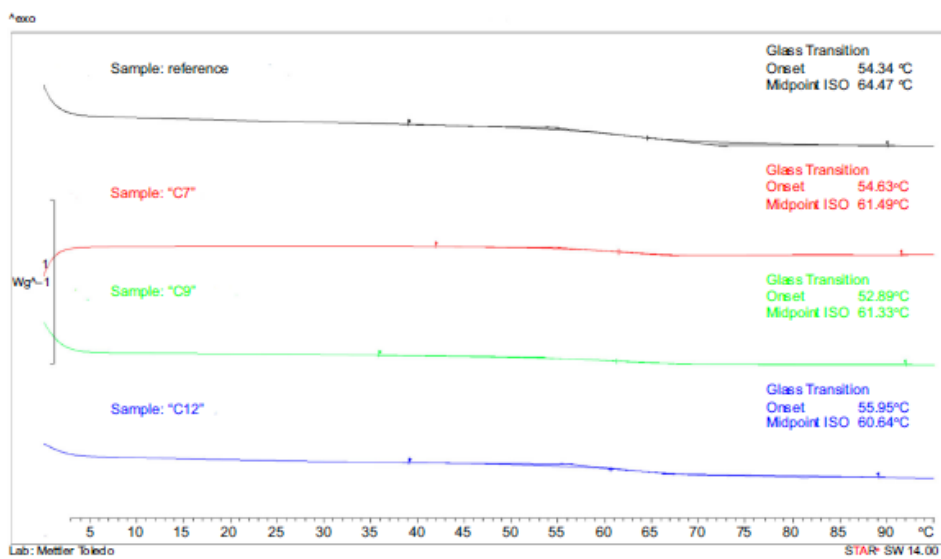


Fig. 9: DSC results of obtained epoxy coatings—second heating cycle

the rising amount of -CF groups. The fluorine content should be then carefully considered to avoid excessive glass transition changes, especially in the case of materials working in low temperatures.

**Acknowledgments** This work was supported by the National Centre for Research and Development under the 9th edition of the LIDER programme through the Project contract No. LIDER/47/0194/L-9/17/NCBR/2018 "Technology development for the production of passive antiicing systems based on innovative superhydrophobic epoxy nanocomposite coatings."

**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

## References

- Ghaffari, S, Aliofkharzai, M, Barati Darband, G, Zakeri, A, Ahmadi, E, "Review of Superoleophobic Surfaces: Evaluation, Fabrication Methods, and Industrial Applications." *Surf. Interfaces*, **17** 100340 (2019)
- Qin, C, Mulrone, A, Gupta, M, "Anti-icing Epoxy Resin Surface Modified by Spray Coating of PTFE Teflon Particles for Wind Turbine Blades." *Mater. Today Commun.*, **22** 100770 (2020)
- River, PJ, Rodriguez, RJ, Larumbe, S, Monteserin, M, Martin, F, Garcia, A, Acosta, C, Clemente, MJ, Garcia, P, Mora, J, Agüero, A, "Evaluation of Functionalized Coatings for the Prevention of Ice Accretion by Using Icing Wind Tunnel Tests." *Coatings*, **10** 636 (2020)
- Sun, Y, Sui, X, Wang, Y, Liang, W, Wang, F, "Passive Anti-icing and Active Electrothermal Deicing System Based on an Ultraflexible Carbon Nanowire (CNW)/PDMS Biomimetic Nanocomposite with a Superhydrophobic Microcolumn Surface." *Langmuir*, **36** 14483-14494 (2020)
- Wang, T, Zheng, Y, Abdul-Rahman, OR, Li, Y, Sikkema, WKA, Tour, JM, "Passive Anti-icing and Active Deicing Films." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (22) 14169-14173 (2016)
- Jin, FL, Li, X, Park, SJ, "Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review." *J. Ind. Eng. Chem.*, **29** 1-11 (2015)
- Wu, X, Zheng, S, Bellido-Aguilar, D, Silberschmidt, V, Chen, Z, "Transparent Icephobic Coatings Using Bio-based Epoxy Resin." *Mater. Des.*, **140** 516-523 (2018)
- Zheng, S, Bellido-Aguilar, D, Wu, X, Zhan, X, Huang, Y, Zeng, X, Zhang, Q, Chen, Z, "Durable Waterborne Hydrophobic Bio-epoxy Coating with Improved Anti-icing and Self-cleaning Performance." *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7** 641-649 (2019)
- Zhang, F, Qian, H, Wang, L, Wang, Z, Du, C, Li, X, Zhang, D, "Superhydrophobic Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposite Coating by Facile One-step Spraying." *Surf. Coat. Technol.*, **341** 15-23 (2018)
- Lu, J, Zhu, C, Qiu, H, Zhang, J, Gu, C, Feng, J, "Robust Icephobic Epoxy Coating Using Maleic Anhydride as a Crosslinking Agent." *Prog. Org. Coat.*, **142** 105561 (2020)
- Bellido-Aguilar, D, Zheng, S, Huang, Y, Zeng, X, Zhang, Q, Chen, Z, "Solvent-Free Synthesis and Hydrophobization of Biobased Epoxy Coatings for Anti-icing and Anticorrosion Applications." *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7** 19131-19141 (2019)
- Qin, C, Mulrone, A, Gupta, M, "Anti-icing Epoxy Resin Surface Modified by Spray Coating of PTFE Teflon Particles for Wind Turbine Blades." *Mater. Today Commun.*, **22** 100770 (2020)
- Van De Grampel, RD, Ming, W, Van Gemip, WJH, Van Der Velden, F, Laven, J, Niemantsverdriet, JW, Van Der Linde, R, "Thermally Cured Low Surface-Tension Epoxy Films." *Polymer*, **46** 10531-10537 (2005)
- Minisini, B, Rolère, S, Coulon, JF, Poncin-Epaillard, F, "Influence of the Chemical Composition and Formulation of Fluorinated Epoxy Resin on Its Surface Characteristics." *Eur. Polym. J.*, **112** 452-460 (2019)
- Milchert, E, Smagowicz, A, Lewandowski, G, "Epoksydowanie oleju rzepakowego nadkwasami." *Org. Process Res. Dev.*, **14** 1094-1101 (2010)
- Glaris, P, Coulon, JF, Dorget, M, Poncin-Epaillard, F, "Fluorinated Epoxy Resin as a Low Adhesive Mould for Composite Material." *Compos. Part B: Eng.*, **63** 94-100 (2014)
- Miccio, LA, Fasce, DP, Schreiner, WH, Montemartini, PE, Oyanguren, PA, "Influence of Fluorinated Acids Bonding on Surface Properties of Crosslinked Epoxy-Based Polymers." *Eur. Polym. J.*, **46** 744-753 (2010)
- Pilkowski, M, Morgiante, G, Myśliwiec, J, Kuchowicz, M, Marczak, J, "Environmental Testing of Hydrophobic Fluorosilane-Modified Substrates." *Surf. Interfaces*, **23** 100987 (2021)
- Marczak, J, Kargol, M, Psarski, M, Celichowski, G, "Modification of Epoxy Resin, Silicon and Glass Surfaces with Alkyl- or Fluoroalkylsilanes for Hydrophobic Properties." *Appl. Surf. Sci.*, **380** 91-100 (2016)
- Fox, HW, Zisman, WA, "The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. II. Modified Tetrafluoroethylene Polymers." *J. Colloid Sci.*, **7** 109-121 (1952)
- Schulman, F, Zisman, WA, "The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. V. Perfluorodecanoic Acid Monolayers." *J. Colloid Sci.*, **7** 465-481 (1952)
- Matuszczak, S, Feast, WJ, "An Approach to Fluorinated Surface Coatings via Photoinitiated Cationic Cross-Linking of Mixed Epoxy and Fluoroepoxy Systems." *J. Fluorine Chem.*, **102** 269-277 (2000)
- Psarski, M, Celichowski, G, Bystrzycka, E, Pawlak, D, Grobelny, J, Cichowski, M, "Vapor Phase Deposition of Fluoroalkyl Trichlorosilanes on Silicon and Glass: Influence of Deposition Conditions and Chain Length on Wettability and Adhesion Forces." *Mater. Chem. Phys.*, **204** 305-314 (2018)

24. Ronneberg, S, He, J, Zhang, Z, "The Need for Standards in Low Ice Adhesion Surface Research: A Critical Review." *J. Adhes. Sci. Technol.*, **34** 319–347 (2020)
25. Hejazi, V, Sobolev, K, Nosonovsky, M, "From Superhydrophobicity to Icephobicity: Forces and Interaction Analysis." *Sci. Rep.*, **3** 1–6 (2013)
26. Mirishandi, K, Zarasvand, KA, Luo, W, Golovin, K, "A High Throughput Tensile Ice Adhesion Measurement System." *HardwareX*, **8** 00146 (2020)
27. Tudorachi, N, Mustata, F, "Curing and Thermal Degradation of Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy Resin Crosslinked with Natural Hydroxy Acids as Environmentally Friendly Hardeners." *Arab. J. Chem.*, **13** (1) 671–682 (2020)
28. Onur Yılmaz, O, Kılçarıslan Özkan, Ç, Yılmaz, CN, Yorgancıoğlu, A, Özgünay, H, Karavana, HA, "Synthesis and Characterization of Functional Acrylic Copolymers via RAFT Mini-emulsion Polymerization." *AIP Conf. Proc.*, **1918** 020006 (2017)
29. Abdollahi, H, Salimi, A, Barikani, M, Samadi, A, Hosseini-Rad, S, Zanjanijam, AR, "Systematic Investigation of Mechanical Properties and Fracture Toughness of Epoxy Networks: Role of the Polyetheramine Structural Parameters." *J. Appl. Polym. Sci.*, **136** (9) 47121 (2018)
30. Bulusheva, L, Fedoseeva, Y, Flahaut, E, Rio, J, Ewels, C, Koroteev, V, Van Lier, G, Vyalik, D, Okotrub, A, "Effect of the Fluorination Technique on the Surface-Fluorination Patterning of Double-Walled Carbon Nanotubes." *Beilstein J. Nanotechnol.*, **8** 1688–1698 (2017)
31. Kyriakou Tziamtzi, C, Chrissafis, K, "Optimization of a Commercial Epoxy Curing Cycle via DSC Data Kinetics Modelling and TTT Plot Construction." *Polymer*, **230** 124091 (2021)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## 10.3. Dorobek naukowy

### Publikacje

- 1) M. Piłkowski, G. Morgiante, J. Myśliwiec, M. Kuchowicz, J. Marczak "Environmental testing of hydrophobic fluorosilane-modified substrates" (2021) Surfaces and Interfaces vol 23, 100987 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100987>
- 2) G. Morgiante, M. Piłkowski, J. Marczak "Influence of chain length of organic modifiers in hydrophobization process on epoxy resin properties"(2021) Journal of Coatings Technology and Research DOI: 10.1007/s11998-021-00583-w

### Zgłoszenia Patentowe

- 1) "Kompozycja powłokowa, sposób wytwarzania powłoki wysoce hydrofobowej z takiej kompozycji i jej zastosowanie do pasywnego zabezpieczania powierzchni przed oblodzeniem"  
Autorzy: Jacek Marczak, Michał Piłkowski, Gianluca Morgiante  
Nr zgłoszenia: P.439553  
data zgłoszenia: 17.11.2021

### Plakaty konferencyjne

1. M. Piłkowski, G. Morgiante, J. Marczak "Environmental Testing of Hydrophobic Fluorosilane-modified Substrates" 14th NANOSMAT 2020
2. M. Piłkowski, G. Morgiante, J. Marczak "Bulk-modified epoxy resins as a coatings with low ice adhesion" SICT/Plasm Tech 2021 Joint Conferences
3. M. Piłkowski, G. Morgiante, J. Marczak "Fluorinated compound as surface free energy lowering agent in hydrophobic coatings" Smart Materials and Surfaces – SMS 2021