

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Jan Špila

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Hydrofobní a superhydrofobní materiály na bázi polysiloxanů
a jejich kompozitů

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Špila**
Osobní číslo: **C18015**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Hydrofobní a superhydrofobní materiály na bázi polysiloxanů a jejich kompozitů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na zlepšení hydrofobních vlastností různých povrchů pomocí polysiloxanů a jejich kompozitů.
2. Syntéza série roubovaných polysiloxanů a jejich kompozitů.
3. Stanovení povrchové energie polyethylenových povrchů modifikovaných připravenými polysiloxany a jejich kompozity.

Seznam odborné literatury:

1. S. K. Samal, S. Mohanty, S. Kumar Nayak, *Superhydrophobic Polymer Coating: Fundamentals, Design, Fabrication and Application*
2. J. He, *Self-Cleaning Coatings: Structure, Fabrication and Application*
3. F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury, *Silicon Based Polymers*

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Foma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Novák, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních
látek

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem Hydrofobní a superhydrofobní materiály na bázi polysiloxanů a jejich kompozitů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Jan Špila v. r

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Miroslavovi Novákovi Ph.D. za odborné vedení při psaní této bakalářské práce, za cenné rady a trpělivost.

Také bych rád poděkoval rodině a přátelům za podporu, které se mi dostávalo při studiu na vysoké škole.

ANOTACE

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na využití polysiloxanů a jejich kompozitů jako hydrofobních a superhydrofobních materiálů. První část popisuje metody měření kontaktních úhlů a stanovení povrchové energie pevných materiálů. V druhé části je pozornost zaměřena na konkrétní příklady aplikací hydrofobních a superhydrofobních polysiloxanů.

Experimentální část zahrnuje syntézu 5 roubovaných polysiloxanových řetězců obecného vzorce $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{R})]_{40}-\text{OSiMe}_3$, kde $\text{R} = -\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ s cílem připravit hydrofobní materiály. Připravené polysiloxany byly dále využity jako matrice pro přípravu kompozitů na bázi hydrofobní siliky. Všechny připravené formulace byly aplikovány na studovaný podkladní materiál metodou spin-coating. U připravených vzorků pak byl měřen kontaktní úhel a vypočtena povrchová energie.

KLÍČOVÁ SLOVA

hydrofobita, silikony, povrchová energie, kontaktní úhly, spin coating

TITLE

Hydrophobic and superhydrophobic materials based on polysiloxanes and their composites

ANNOTATION

As part of this bachelor thesis, a literary research focused on the use of polysiloxanes and their composites as hydrophobic and superhydrophobic materials was developed. The first part describes methods for measuring contact angles and determining the surface energy of solid materials. In the second part, the focus is on specific examples of applications of hydrophobic and superhydrophobic polysiloxanes.

The experimental part involves the synthesis of 5 grafted polysiloxanes strings of the general formula $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{R})]_{40}-\text{OSiMe}_3$, where $\text{R} = -\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ and $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ to prepare hydrophobic materials. The prepared

polysiloxanes were further used as matrices for the preparation of composites based on hydrophobic silica. All prepared formulations were applied to the studied underlying material by the spin coating method. For the prepared samples, the contact angles were measured and the surface energy calculated.

KEYWORDS

hydrophobicity, silicones, surface energy, contact angles, spin coating

OBSAH

ÚVOD.....	10
1. Teoretická část.....	12
1.1. Metody měření kontaktních úhlů θ	12
1.1.1. Přímé metody.....	12
1.1.2. Nepřímé metody	13
1.2. Povrchová energie γ	13
1.2.1. Výpočet povrchové energie	14
1.3. Hydrofobní materiály	17
1.3.1. Chemická depozice z par	18
1.3.2. Depozice silikonů z rozpouštědel	19
1.4. Aplikace superhydrofobních polymerních nanopovlaků	22
1.4.1. Antikorozní ochrana	22
1.4.2. Ochrana proti námraze.....	22
1.4.3. Ochrana proti zamlžování.....	23
1.4.4. Samočistící vlastnost.....	23
1.4.5. Medicína	23
1.5. Spin coating.....	24
2. Cíle a záměry	26
3. Experimentální část	28
3.1. Použité chemikálie	28
3.2. Použité analytické techniky.....	28
3.2.1. Multinukleární NMR spektroskopie	28
3.2.2. Měření kontaktních úhlů	28
3.3. Syntéza	29
3.3.1. Příprava poly(methyloctadecylsiloxanu) (1)	29
3.3.2. Příprava poly(methyldodecylsiloxanu) (2)	29
3.3.3. Příprava poly(methylhexylsiloxanu) (3).....	29
3.3.4. Příprava poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-dekylsiloxanu) (4)	29
3.3.5. Příprava poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexylsiloxanu) (5)	29
3.3.6. Příprava modifikované siliky (MSK)	30

3.3.7. Příprava kompozitních materiálů, depozice na plastový substrát a měření kontaktních úhlů	30
4. Výsledky a diskuze	31
4.1. Syntéza	31
4.2. Hydrofobní vlastnosti	32
4.3. Výpočet povrchové energie	35
5. Závěr	38
Zdroje	40

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PDMS – Poly(dimethylsiloxan)

CVD – Chemical Vapour Deposition

OFET – Organic Field Effect Transistor

OWRK – Owens-Wendt-Rabel-Kaelblova metoda

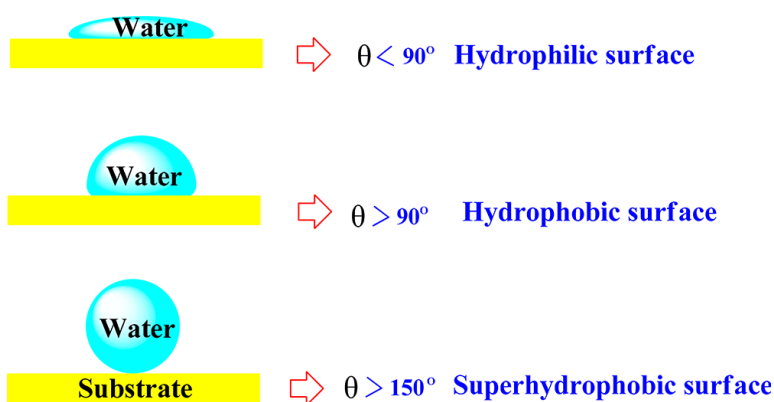
PET – Polyethylentereftalát

PVDF – Polyvinylidenfluorid

MSK – Modifikovaná silika

ÚVOD

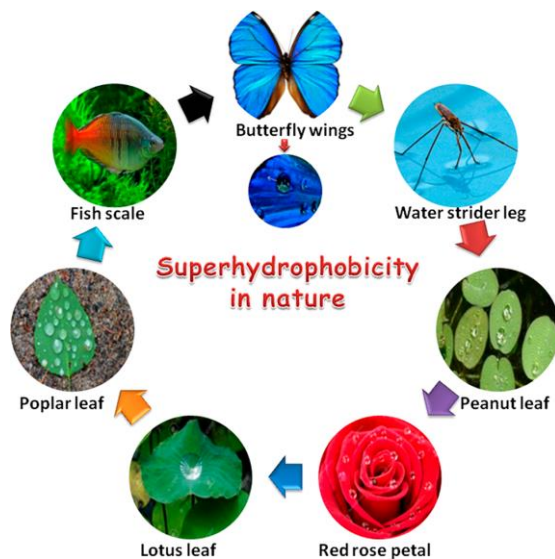
Hydrofobita látek je fyzikálně-chemická vlastnost, která snižuje jejich smáčivost vůči vodě. Nejčastěji je tato vlastnost udávána velikostí tzv. kontaktního úhlu θ . Díky této vlastnosti se na povrchu látky vytváří pravidelné kapky. Podle hodnot kontaktních úhlů θ můžeme látky dělit na superhydrofilní (dokonale smáčivé), jejichž kontaktní úhly θ jsou v rozmezí 0-30°, hydrofilní (smáčivé) v intervalu 30-90°, hydrofobní (nesmáčivé), kde je rozsah kontaktních úhlů θ 90-150° a pak látky superhydrofobní (dokonale nesmáčivé), které mají kontaktní úhly θ vyšší než 150° (Obrázek 1).^[1]



Obrázek 1 Rozdělení hydrofobity podle velikosti kontaktních úhlů θ .^[1]

Hydrofobní a superhydrofobní vlastnosti můžeme najít na mnoha případech v přírodě (Obrázek 2). Nejznámějším příkladem je lotosový list, který je známý tím, že má vysoce hydrofobní až superhydrofobní povrch. Dává to název lotosovému efektu. Na lotosovém listu byl zkoumán efekt hydrofobnosti vody a jeho samočisticí efekt a tyto vlastnosti byly přisuzovány dvojí hrubosti struktury povrchu s mikro – a nanostrukturami spolu s hydrofobními vlastnostmi epikutikulárního vosku. Tyto struktury způsobují, že jsou kontaminující látky odnášeny kapkami vody, což vede k vyčištění povrchu. Hrubé voskové listy jsou nejen vodoodpudivé, ale jsou taky antiadhezivní s ohledem na kontaminaci částicemi.

Dalšími přírodními případy vykazující zvýšenou hydrofobitu jsou rybí šupiny, motýlí křídla, okvětní lístky růží nebo končetiny vodního hmyzu, které díky jejich nesmáčivosti dovolují hmyzu chodit po vodě.^[2]



Obrázek 2 Superhydrofobita v přírodě. [2]

Na základě poznatků z přírody se začaly hydrofobní a superhydrofobní materiály využívat ve velkém měřítku také pro průmyslové aplikace. V tomto oboru se nejčastěji uplatňují antikorozi povlaky, dále se dají využít jako protinámrazové povlaky na trupech letadel či ledoborců. Můžeme je taky využít proti zamlžování skel, v medicíně a také jako samočisticí povrchy nebo u solárních článků. [3]

1. Teoretická část

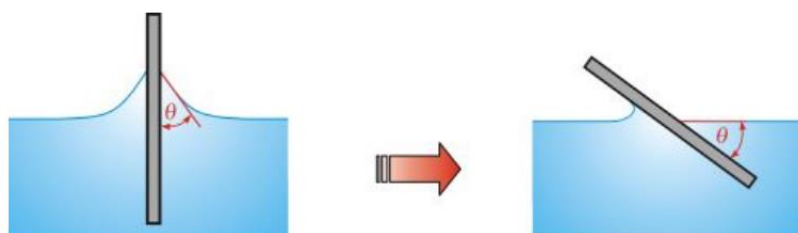
Jak již bylo zmíněno v úvodu, hydrofobita materiálů se nejčastěji klasifikuje dle velikosti kontaktního úhlu θ , což je úhel, který svírá měřená kapalina (voda) s podkladním pevným materiálem. Pro stanovení velikosti kontaktního úhlu bylo vyvinuto několik metod, které budou v následující části popsány.

1.1. Metody měření kontaktních úhlů θ

1.1.1. Přímé metody

1.1.1.1 Měření kontaktního úhlu θ na naklánějící se destičce

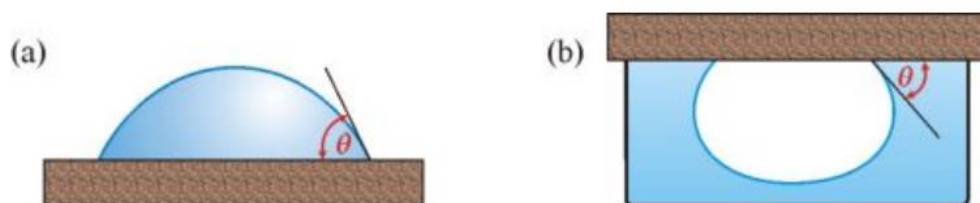
Destička ze studovaného materiálu se ponoří do kapaliny a naklání se tak dlouho, dokud není povrch kapaliny na jedné straně rovný až k čáře, kde se dotýká kapalina s deskou (Obrázek 3). Pro přesnost měření je důležité, aby byly povrchy kapaliny i destičky čisté. Metoda se používá zpravidla pro měření kontaktních úhlů θ v rozmezí $0-10^\circ$. [4, 5]



Obrázek 3 Měření kontaktního úhlu θ na nakloněné desce.

1.1.1.2 Měření kontaktního úhlu θ metodou přisedlé kapky nebo přilínající bubliny

Kapka či bublina jsou sledovány mikroskopem s goniometrickým okulárem, díky němuž můžeme odečíst úhel smáčení přímo, nebo úhel získáme vyhodnocením z fotografie (Obrázek 4). Přesnost této metody není moc vysoká a dost závisí na zkušenostech člověka, který tento experiment provádí. [4, 5]

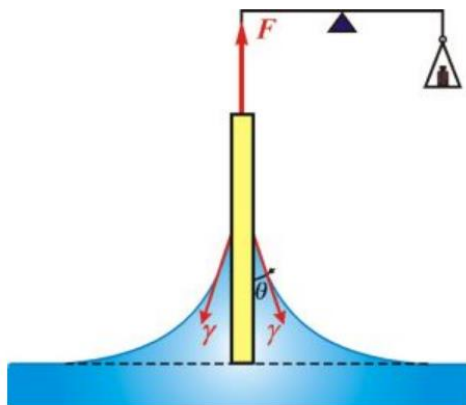


Obrázek 4 Měření kontaktního úhlu θ metodou přisedlé kapky (a) a přilínající bubliny (b).

1.1.2. Nepřímé metody

1.1.2.1 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky

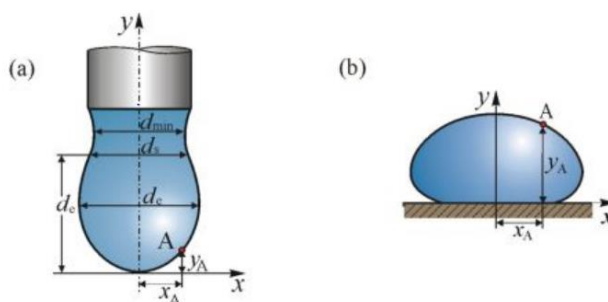
Jedná se o statickou metodu, pomocí které se měří síla potřebná k vyvážení destičky, která je ponořená v kapalině. (Obrázek 5). [4, 5]



Obrázek 5 Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky.

1.1.2.2 Analýza povrchu kapky

Tato analýza se provádí za pomoci počítače, kdy je kapka sledována přes mikroskop videokamerou a pak digitalizována a zpracována počítačovým programem. Je úspěšně používána u různých druhů systémů. Získanými výstupními hodnotami jsou hodnoty kontaktních úhlů θ , plocha povrchu kapky, povrchové napětí γ a také poloměr křivosti či poloměr obvodu smáčení (Obrázek 6). Tato metoda lze používat za zvýšených teplot a tlaků. Kontaktní úhly θ se mohou odečítat z visící či přisedlé kapky. [4, 5]

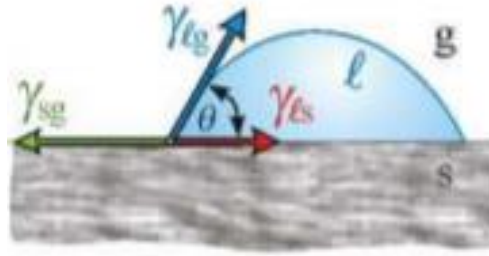


Obrázek 6 Analýza povrchu kapky – visící kapka (a), přisedlá kapka (b).

1.2. Povrchová energie γ

Povrchová energie pevných látek γ [J/m²] je definována jako energie potřebná k vytvoření nového povrchu na jednotku plochy. Pro její stanovení se nejčastěji se používají

hodnoty kontaktních úhlů θ , které závisí na mezivrchových energiích tří koexistujících fázových rozhraní (Obrázek 7). Tvar kapky je pak ovlivněn právě velikostí kontaktního úhlu θ . [6]

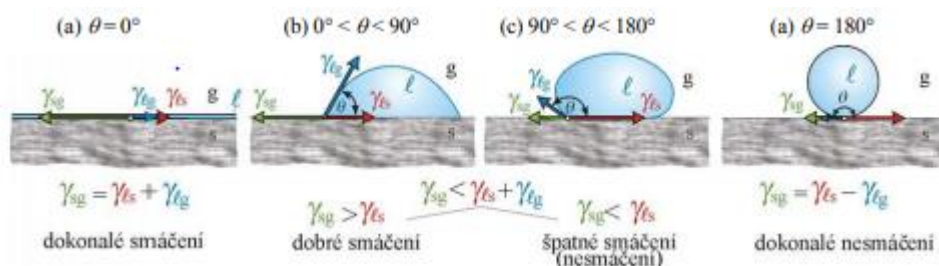


Obrázek 7 Koexistence fázových rozhraní

Podmínka rovnováhy na rozhraní pevná látka (s) – kapalina (l) – plyn (g) je vyjádřena Youngovou rovnicí, která má tvar:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (1)$$

kde γ_{sg} je fázové rozhraní mezi pevnou a plynnou fází, γ_{ls} je fázové rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází a γ_{lg} je fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází. Systém, který se skládá ze tří různých fází, se poskládá tak, aby součet všech energií fázových rozhraní byl minimální. Existují dva mezní případy smáčení, kdy je $\theta = 0^\circ$ a nazýváme ho dokonalým smáčením a druhý případ je tehdy, kdy je $\theta = 180^\circ$ a ten označujeme jako dokonalé nesmáčení (Obrázek 8). [5, 7]



Obrázek 8 Mezní případy smáčení

1.2.1. Výpočet povrchové energie

Díky známým hodnotám povrchového napětí kapalin můžeme stanovit celkovou povrchovou energii pevných látek. Stanovení povrchové energie se může provádět několika různými modely, každý model počítá s jinými podmínkami a jiným počtem proměnných.

1.2.1.1 Fowkesův model

Celková povrchová energie pevné látky je rovna součtu nezávislých složek.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sg}^d + \gamma_{sg}^p + \gamma_{sg}^h + \gamma_{sg}^i + \gamma_{sg}^{ab} + \gamma_{sg}^0 \quad (2)$$

V této rovnici je γ_{sg}^d disperzní komponentou, γ_{sg}^p je polární komponentou, γ_{sg}^h je příspěvkem vodíkových můstků, γ_{sg}^i je indukční komponentou, γ_{sg}^{ab} je acidobazickou komponentou a γ_{sg}^0 zastává zbývající interakce. [8]

1.2.1.2 Owens – Wendt – Rabel – Kaelblova metoda (OWRK)

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

V rovnici se nachází 2 neznámé, těmi jsou γ_{sg}^d a γ_{sg}^p , proto potřebujeme k jejímu vyřešení, a tedy k získání celkové povrchové energie dvě kapaliny, které mají známý podíl disperzní a polární složky. Vodu či formamid můžeme použít jako polární kapaliny a diiodmethan a α -bromnaftalen jako disperzní. Tato metoda je jednou z nejpoužívanějších pro výpočet povrchových energií. Pro přesnější stanovení je nutné použít více testovacích kapalin. Úpravou rovnice (3) na tvar:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\gamma_{sg}^d} \quad (4)$$

získáme lineární závislost $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$ na $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$. Jediné neznámé $\sqrt{\gamma_{sg}^p}$ a $\sqrt{\gamma_{sg}^d}$ pak určují směrnici, respektive úsek rovnice. Lineární regresí lze pak velmi jednoduše stanovit hodnotu povrchové energie. [8, 9]

1.2.1.3 Wuova teorie

Volná povrchová energie je rozdělena na disperzní a polární podíl, ale je zde používán harmonický průměr, místo geometrického, který se používá v OWRK metodě. Využitím harmonického průměru je dosaženo přesnějších výsledků u systémů s vyšší energií (skla, grafit, kovy atd.).

$$\left[\frac{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d}{(\gamma_{sg}^d + \gamma_{lg}^d)} + \frac{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p}{(\gamma_{sg}^p + \gamma_{lg}^p)} \right] = 0,25 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

Jak OWRK metoda, tak i Wuova metoda potřebuje pro své použití nejméně dvě kapaliny, jedna musí být polární a ta druhá disperzní. Nejčastěji se používá voda a diiodmethan. Ovšem z matematického hlediska je geometrický průměr přesnější než harmonický. ^[10]

1.2.1.4 Van Ossova (acido-bazická) teorie

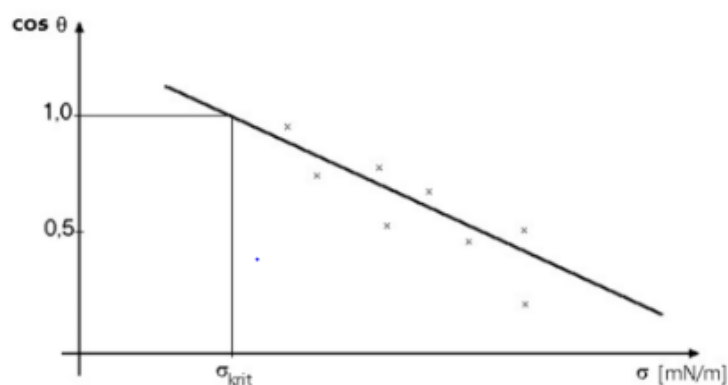
V této teorii Van Oss rozdělil polární složku na acidické (γ_{sg}^{acid} , γ_{lg}^{acid}) a bazické (γ_{sg}^{base} , γ_{lg}^{base}) komponenty. Z toho vyplývá znění rovnice:

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^{acid} \gamma_{lg}^{base}} + \sqrt{\gamma_{sg}^{base} \gamma_{lg}^{acid}} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

V této rovnici máme tři neznámé γ_{sg}^d , γ_{sg}^{acid} , γ_{sg}^{base} , což znamená, že se musí použít minimálně tři kapaliny se známými parametry. Polárními kapalinami by mohly být voda a glycerol a disperzní kapalinou diiodmethan. Tato metoda je v poslední době na vzestupu v rámci jejího využívání pro měření celkové volné povrchové energie. Nevýhodou může být, že je velmi citlivá na výběr používaných kapalin. ^[11]

1.2.1.5 Zismanova teorie

Méně využívaná metoda, jejímž výsledkem je Zismanův graf (Obrázek 9). V tomto grafu je znázorněná závislost $\cos \theta$ na celkovém povrchovém napětí γ . Z grafu získáme γ_{crit} , což je hodnota kritického povrchového napětí a ta odpovídá ideálnímu smáčení povrchu pevné látky. ($\theta = 0^\circ$). V praxi stanovujeme kritické povrchové napětí změřením kontaktních úhlů mezi různými testovacími kapalinami a studovaným povrchem. Výsledky se vynesou do grafu, následně se extrapolují pro $\cos \theta \rightarrow 0$ do bodu $\cos \theta = 1$, a to nám získává hodnoty kritického povrchového napětí. ^[12]



Obrázek 9 Zismanův graf závislosti kontaktního úhlu θ na povrchové energii γ

1.2.1.6 Wenzelův model

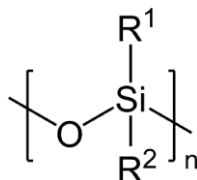
Charakterizuje vliv drsnosti povrchu na smáčcnivost látky.

$$\cos\theta^* = R_w \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = R_w \cos\theta \quad (7)$$

Hodnota R_w udává pevnou drsnost, která je definována jako poměr mezi skutečnou plochou hrubého povrchu a plochou projektovaného povrchu. Rovnice jasně udává vztah mezi kontaktním úhlem plochého povrchu θ a kontaktním úhlem hrubého povrchu θ^* . Obvykle platí, že hodnota R_w je větší než jedna, což v případě hydrofobní situace odráží hodnotu $\theta^* > \theta$. Použitelnost Wenzelovy rovnice je omezena Wenzelovým modelem, který platí pouze tehdy, kdy kapka zcela naváže kontakt s povrchem přes jejich vzájemné rozhraní. [13]

1.3. Hydrofobní materiály

Vedle parafinů, což jsou v podstatě vyšší lineární nasycené alifatické uhlovodíky, se jako hydrofobní materiály používají různé polysiloxany. Tyto polysiloxany neboli silikony, jsou molekuly, jejichž základem jsou vazby mezi kyslíkem a křemíkem (Si-O-Si). Na každém atomu Si jsou navázány dvě organické skupiny. Na Obrázku 10 lze vidět obecnou strukturu siloxanových polymerů.

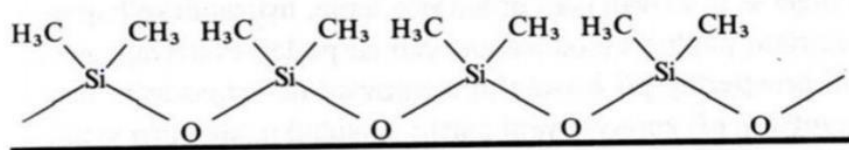


Obrázek 10 Obecná struktura polysiloxanů

Podle struktury můžeme polysiloxany dělit na lineární nebo cyklické. Na atom křemíku je téměř neomezeně možné navazovat jakékoliv typy organických struktur. Velmi častými substituenty bývají methyl, ethyl, fenyl, můžeme použít i řetězec s dvojnou vazbou jako je ethenyl. Podle typu substituentu následně získáme výsledné vlastnosti polymeru. Rozhodujícími vlastnostmi substituentů je jejich délka, polarita a také, zda obsahují nějaké dvojně vazby. Tyto vlastnosti mohou ovlivnit síťování produktu a následně i rozdílnou viskozitu produktu. Mohou také ovlivnit hydrofobitu. [14]

Silikonové polymery mají vysokou tepelnou stabilitu a inertnost díky vazbě mezi křemíkem a kyslíkem. Tato vazba má vysokou vazebnou energii, a právě díky ní mají silikony takové vlastnosti. Důležitou vlastností silikonů je jejich vysoká odolnost proti extrémním

výkyvům teplot. Silikony také mají vysokou odolnost vůči slunečnímu záření, kyslíku a ozonu. Skvěle odolávají povětrnostním vlivům. Podle sktruktury silikonu a jeho složení se jedná látky, které fungují jako elektrické izolanty a nevodiče a mohou se užívat jako součást izolace transformátorů či elektrického vedení. Hydrofobní chování silikonů je ovlivňováno tím, jak jsou alkylové skupiny orientovány na polysiloxanovém řetězci, kdy má povrch charakter podobný parafínu (Obrázek 11)



Obrázek 11 Struktura hydrofobního silikonového řetězce ^[16]

Silikony jsou známy tím, že jejich fyzikální vlastnosti nejsou moc závislé na teplotě a mají velice nízké povrchové napětí. Obvykle jsou bez chuti a zápachu, nezpůsobují korozi jiných materiálů a jsou řazeny k nejméně toxickým polymerům. Pro životní prostředí jsou naprosto neškodnými sloučeninami, díky již zmíněným vlastnostem jsou silikony perspektivními sloučeninami, které najdou uplatnění v různých odvětvích. Nevýhodou může být vysoká pořizovací cena, která je zapříčiněna nákladnou a náročnou výrobou. Tyto silikony mohou být na substrát deponovány dvěma způsoby, a to chemickou depozicí z par (CVD) nebo z rozpouštědla. ^[15]

1.3.1. Chemická depozice z par

Chemická depozice PDMS v parní fázi může způsobit superhydrofobní různě hrubé povrchy, jako jsou nanostrukturovaná uhlíková vlákna, niklové mikročástice a nanočástice oxidu křemičitého. Chemická depozice PDMS v parní fázi se často provádí na vzduchu při vysoké teplotě a není zapotřebí žádných zvláštních přístrojů nebo atmosféry. Během CVD je vedena tepelná degradace PDMS prostřednictvím heterolytického štěpení vazeb Si-O ke směsi těkavých nízkomolekulárních produktů, které by mohly reagovat s hydroxylovými skupinami a vytvořit konformní vrstvu na povrchu substrátů. Bylo zjištěno, že prekurzorem pro superhydrofobní povlaky lze použít nejen PDMS, ale i jiné silikony.

Superhydrofobní 3D seřazené uhlíkové nanotrubicе byly vytvořeny chemickou parní depozicí vysoce vakuového silikonového tuku při 350 °C. Vodivé, průhledné a superhydrofobní tenké folie lze připravit spin-coatingem z PDMS modifikovaného oxidem křemičitým a PDMS

modifikovaným uhlíkovými nanotrubicemi vyrobenými prostřednictvím CVD PDMS. Uhlíkaté nanotrubice s PDMS povlakem byly dobře rozptýleny v různých rozpouštědlech. Pro homogenní povrchovou úpravu uhlíkatých nanotrubic modifikovaných PDMS na povrchu je nutná vrstva oxidu křemičitého modifikovaná PDMS. Díky svým porézním strukturám a vynikající superhydrofobitě vykazuje vzorek dobrou selektivitu, recyklovatelnost a absorpční schopnost pro širokou škálu olejů a organických rozpouštědel. ^[17]

CVD pevného PDMS při 200 °C a okolním tlaku po dobu 1 hodiny dokáže vytvořit vrstvu PDMS o tloušťce 3-4 nm na povrchu nanočástic oxidu zinečnatého o velikosti 50-150 nm. Povrchy sestávající se z PDMS nanášeného a nanočástic oxidu křemičitého jsou superhydrofobní a jejich kontaktní úhly s vodou jsou vyšší než 160°. Superhydrofobita byla udržována v přítomnosti UV záření, protože fotokatalytická aktivita a fotokoroze oxidu křemičitého byly potlačeny PDMS vrstvou. PDMS povlak může být potenciálně zajímavý pro aplikaci oxidu zinečnatého v UV ochranných činnidlech a energetických a elektronických zařízeních. ^[18]

1.3.2. Depozice silikonů z rozpouštědel

1.3.2.1 PDMS

Superhydrofobní povrchy mohou být vytvořeny na různých substrátech povrstvením směsí PDMS a různých nanočástic, jako je oxid křemičitý, či oxid titaničitý. PDMS působí jako nízkopovrchový energetický materiál a také jako pojivo pro přilnutí nanočástic k substrátu. Superhydrofobní povrchy na bázi PDMS mohou být použity pro přípravu funkčních nanočástic, jako jsou koloidní fotonické krystaly s úzkými stopkami. Superhydrofobní materiály se mohou připravit postříkem nanokompozitu složeného z nanočástic oxidu zinečnatého, PDMS a dibutyltin dilaurát na skleněných a hliníkových substrátech předpřipravených pomocí SS4044 (GE Bayer Silicones). Směs hydrolyzovaných HDTMS nebo PDMS a nanočástic oxidu křemičitého v bílém lihu může být také použita k přípravě superhydrofobních filmů postříkem. ^[19] HDTMS/silica filmy jsou účinnější při udržování vysokých kontaktních úhlů a nízkých hysterezí kontaktních úhlů než PDMS/silica filmy. Superhydrofobní nátěry se mohou také připravovat na různé substráty odlitím ethylacetátové suspenze PDMS, uhličitanu vápenatého, dibenzothiofenu a ethyl silikátu. Povlak vykazuje vysokou odolnost proti mechanickému smyku a silnou přilnavost na substrát. Superhydrofobní filmy se také mohou vyrobit s použitím emulze obsahující vodou přenášený polyurethan, fluorovaný polymethakrylát a reaktivní PDMS modifikované nanočásticemi oxidu křemičitého, které byly připraveny zahřátím směsi PDMS a nanočástic oxidu křemičitého při 200 °C v autoklávu v inertní atmosféře N₂. ^[20]

Superhydrofobní PET textilie byly vyrobeny potažením NaOH leptaného textilu v THF roztoku PDMS. Povlak PDMS na leptaných vláknech lehce ovlivnil povrchovou morfologii, zatímco snížil povrchovou energii. Superhydrofobní textilie byly odolné vůči kyselému nebo alkalickému leptání, UV záření, dlouhodobému praní a vážným odřeninám. Chen a kolektiv připravili superhydrofobní PET tkaniny využívající směs PDMS a cibulovitých uhlíkových mikrokuliček. PDMS může proniknout hluboko do PET tkaniny a navázat tak uhlíkové mikrosféry na PET vlákna. [21]

Superhydrofobní nanofiltrací membrána z polyvinylidenfluoridu byla vyrobena depozicí vícestěnných karbonových nanotrubic následovanou povrstvením PDMS a vytvrzovacího činidla v poměru 10:1 v hexanu. Při nízké koncentraci PDMS, jsou vícestěnné karbonové nanotrubice na povrchu PVDF membrán téměř vertikálně orientované a přiměřeně potažené vrstvou PDMS. Superhydrofobní membrány s nanostrukturou pro membránovou destilaci byly vyrobeny rozprašováním směsi PDMS a hydrofobních nanočástic oxidu křemičitého na PVDF membrány. I když se tok snížil, propustná vodivost modifikované membrány se mění málo, zatímco u původní prudce roste. Superhydrofobní pervaporační membrány byly vyrobeny odlitím n-heptanové suspenze soptícího oxidu křemičitého a PDMS na substráty. Separační faktor superhydrofobní membrány pro 5% vodný roztok ethanolu byl téměř pětkrát vyšší než u běžné membrány. Fenomén kompromisu byl také překonán superhydrofobní membránou. [22]

1.3.2.2 *Deriváty PDMS*

PDMS ukončené funkčními skupinami a kopolymery PDMS s jinými monomery mohou být také použity pro snížení povrchové energie. Modifikace nanočástic oxidu křemičitého se silanolem ukončeným PDMS tvoří hydrofobní nanočástice, které mohou být použity samy nebo s polymerovou maticí pro přípravu superhydrofobních nátěrů. Dokážeme připravit superhydrofobní povlaky s dlouhodobou stabilitou v širokém rozmezí pH na hliníku a jeho slitinách zdrsněním povrchu a následným snížením povrchové energie pomocí vinylterminovaného PDMS obsahujícího sušidlo Sylgard 184. [23] Můžeme také připravit superhydrofobní povrchy modifikací hrubé hliníkové slitiny, duté klece tetraoxidu kobaltu a oxidu měďnatého pomocí podobného přístupu. Superhydrofobní nátěry můžeme připravit pískováním povrchu epoxidové barvy, ponořením do SiO₂/epoxy adhezivního roztoku a poté ponořením do roztoku epoxidového adheziva modifikovaného PDMS ukončeným aminopropylem. Povlak vykazoval vynikající trvanlivost při vysokorychlostním čistícím testu a vysokou stabilitu v neutrálních a základních vodných roztocích a organických

rozpouštědlech. Superhydrofobní filtrační papíry byly připraveny povrchovým štěpováním glycidylmethakrylátu v kombinaci s modifikací bis(3-aminopropyl)-PDMS. Reverzibilního přepínání mobility kapek vody z valivého stavu do přišpendleného stavu bylo dosaženo manipulací s teplotou na superhydrofobním povrchu, který byl připraven povrstvením roztoku postranního řetězového polymeru tekutých krystalů methyl a butyloxybifenylkarbonitrilovými skupinami, PDMS-4OCB na surovém křemíkovém povrchu. Fázová separace nastane ve vlhkém vzduchu a blok PDMS dává přednost segregaci na povrchu z důvodu nízké povrchové energie a špatné miscibility s polystyrenem. Liu a kolektiv vyrobil superhydrofobní bavlněné textilie ponořením v micelárním roztoku PDMS-b-poly[2-(cinnamoyloxy)ethylakrylátu]. Blok PDMS byl zakončen polymerovým povlakem. [24]

1.3.2.3 Ostatní silikony

Cyklické silikony, silikony terminované vinylovou skupinou a některé komerčně dostupné silikony také účinně snižují povrchovou energii. Superhydrofobní folie byly připraveny na skle metodou in situ polymerizací dekamethylcyklopentasiloxanu (D5)/SiO₂ s kyselinou sírovou jako katalyzátorem. Polymerizací D5 s otevíráním kruhů vytváří -Si(OH) skupiny, které by mohly být provázány s hydroxylovými skupinami částic oxidu křemičitého a skleněných substrátů a pak vytvářet stabilní superhydrofobní filmy při teplotách do 450 °C. Prostřednictvím tvorby amidů mezi skupinami obsahujícími amin-POSS a kyslík v grafenoxidu (GO). se připraví nanolisty z POSS-funkčního grafenu, které jsou vysoce rozpustné v různých organických rozpouštědlech. Tenké folie z lití POSS-funkčního grafenu jsou superhydrofobní, zatímco POSS-grafenový prášek by mohl být použit ke konstrukci kapalných kuliček. Song a kolektiv připravili superhydrofobní a vodivé povlaky postupným nanášením grafenoxidu a víceštěnných karbonových nanotrubic/amino-POSS suspenzí na skleněné sklíčko. [25] Řada hybridních kopolymerů na bázi POSS byla připravena polymerizací oktavinyl-POSS, methylmethakrylátu a fluoromethakrylátu nebo fluoroetheru. Tepelnou stabilitu kopolymerů zlepšil POSS. Bavlněné tkaniny potažené kopolymerem jsou superhydrofobní a oleofobní. Patton a kolektiv dokázali vyrobit superhydrofobní povlaky rozprašováním UV léčitelných hybridních thiolenových pryskyřic skládajících se z pentaerytritoltetra(3-merkaptopropionátu) a 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyklotetrasiloxanu. Povlaky jsou odolné vůči rozpouštědlům, stabilní při nízkém a vysokém pH a udržují superhydrofobní chování při vlhčení po delším vystavení zvýšeným teplotám. Karmouch a Ross připravili superhydrofobní lopatky větrných turbín postříkem směsí nanočástic oxidu křemičitého, akrylátového polymeru a silikonové pryskyřice. Povrch lopatky udržoval svou superhydrofobitu i při hustých deštích a ozařování

UVC světlem. Karapanagiotis a kolektiv připravovali superhydrofobní filmy na různých substrátech postříkem směsi hydrofilních nanočástic a polyalkylsiloxanu v bílém lihu. Povlak se dá použít na ochranu venkovních kulturních památek. Brassard a kolektiv připravili superhydrofobní povlaky depozicí zinkového filmu na oceli a poté modifikací vulkanizovaným silikonovým kaučukem. Povlaky mají slibné použití na moři, protože zmírňují korozi a snižují adhezi ledu. [26]

1.4. Aplikace superhydrofobních polymerních nanopovlaků

Bylo provedeno hodně výzkumů, abychom mohli vyvinout strategie pro výrobu různých superhydrofobních povrchů, které se dají komerčně využít v různých oblastech. Nejčastějšími aplikacemi superhydrofobních nátěrů je jejich využití při ochraně proti korozi, tvorba samočisticích povlaků, při separaci emulze olej/voda, v medicíně a dalších oblastech.

1.4.1. Antikorozní ochrana

Koroze je jedním z nejvýznamnějších problémů na světě. Vynakládající se velké obnosy peněz na intenzivnější výzkum pro vývoj materiálů odolných vůči korozi. V dnešní době se používají antikorozní povlaky s příměsí sloučenin chromu, ale chrom má negativní vliv na životní prostředí i člověka. Další možností pro zlepšování antikorozních vlastností je přímá výroba superhydrofobních povlaků na kovových površích. Mechanismem antikorozních materiálů je existence vzduchové vrstvy mezi substrátem a roztokem, který následně inhibuje pohyb korozivních iontů. V poslední době se se používají superhydrofobní nátěry na různých substrátech jako je Al, Cu, Fe, ocel a různé slitiny pro jejich zvýšenou odolnost proti korozi. [27]

1.4.2. Ochrana proti námraze

Tvorba a akumulace ledu na exponovaných površích může způsobovat potíže při provozu letadel, lodí, dálnic či elektrických vedení. V dnešní době už se aplikují superhydrofobní povrchy proti námraze, a to díky jejich vynikajícím vodoodpudivým vlastnostem, které mohou oddálit akumulaci či přilnavost mokrého sněhu, ledu nebo námrazy na povrch. Lu Cao vyvinul protinámrazové superhydrofobní povlaky inspirované samočisticími vlastnostmi lotosových listů pomocí nanočástic. Velikost nanočástic vystavených na povrchu hraje významnou roli při určování superhydrofobních a protinámrazových vlastností nátěrových hmot. Kompozity, které byly syntetizovány pomocí nanočástic oxidu křemičitého o velikostech 20 nm, 50 nm, 100 nm, 1 μ m a 10 μ m, jsou superhydrofobní a mají kontaktní úhly větší než 150°. Při použití částic o velikosti 20 μ m už byly kontaktní úhly menší než 150°.

Bylo zjištěno, že pravděpodobnost tvorby námrazy u nanopovlaků roste s velikostí částic větší než 50 nm. ^[28]

1.4.3. Ochrana proti zamlžování

Zamlžování je obvyklým problémem zrcadel, skel, oken, což způsobuje různé obtíže v každodenním životě i v průmyslu. Tento problém se dá zvládnout zkoumáním interakce mezi substrátem a kapalinou. V poslední době se superhydrofobní povlaky proti zamlžování používají převážně v automobilovém průmyslu na zpětná zrcátka. Superhydrofilní povlaky mohou významně zabránit tvorbě mlhy. ^[29] Kondenzované kapky se rozprostřou naplocho a vytvoří na substrátu tenkou vrstvu vody ve srovnání s rozptýlenými kapkami. Nátěr TiO₂ se může používat nejen na skle, ale může být použit i pro různé další substráty, jako jsou polymery, kovy a keramické materiály. ^[30]

1.4.4. Samočisticí vlastnost

V posledních desetiletích bylo vyvinuto velké množství syntéz pro přípravu různých samočisticích povlaků, které mají potenciální využití v každodenním životě, v průmyslu, zemědělství a vojenských aplikacích. Nejčastějšími samočisticími povrchy jsou cement, dlaždice či sklo. Samočisticí materiály se dělí na tři části, první část jsou materiály založené na bázi TiO₂, druhou částí je bioinspirované superhydrofobní samočištění založené na principu lotosového efektu. Třetí část je suché samočištění inspirované gekony a jejich tlapami, které jsou tvořeny miliony elastických štětín. Oxid titaničitý je jedním z nejpoužívanějších funkčních materiálů, které se používají k přípravě samočisticích nátěrových hmot, a to díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem, které vykazují fotokatalytickou i fotoindukovanou superhydrofilitu. Díky těmto charakteristickým vlastnostem dojde k navození samočisticích vlastností. ^[31]

1.4.5. Medicína

Superhydrofobní polymerní nanopotahy se používají v lékařské oblasti pro transport léků, samočištění a zubní aplikace. Byla vyvinuta 3D superhydrofobní poly(ϵ -kaprolakton) elektrospinnová oka obsahující poly(glycerol-monostearát-*co*- ϵ -kaprolakton) jako hydrofobní polymer. Tato superhydrofobní síť se používá k postupnému uvolňování léčiva a ke kontrole rychlosti dodání. ^[32] Superhydrofobní povrch TiO₂ dopovaný sírou má dobré samočisticí vlastnosti, může snižovat bakteriální adhezi a může se používat do pláštových rukavic, tkanin a obecného vybavení. U zubních aplikací můžeme použít superhydrofobní povlaky pro zubní

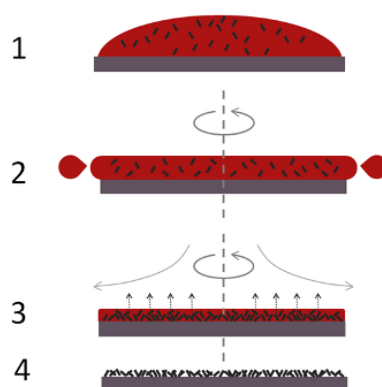
kompozitní restaurování. Mají skvělou buněčnou proveditelnost a biokompatibilitu vhodnou pro prevenci mikroúniků v zubní sklovině. [33]

1.5. Spin coating

Pro aplikaci hydrofobních vrstev na podkladní materiál byla použita celá řada metod, jako je natírání, sprejování, máčení (dip coating), atd. Nicméně, v laboratorních podmínkách je nejčastější metodou pro tvorbu stejnoměrně tenké polymerní folie na substrátu rotační nátěr ze zředěného roztoku. Tato metoda se velmi rozšířeně využívá v mikroelektronickém průmyslu pro výrobu fotorezistorů. Tyto fotorezistory mají tloušťku filmu obvykle v řádech mikronů. V posledních letech je zvýšený zájem o ultratenké polymerní filmy. Tyto filmy mají tloušťku menší než 200 nm.

Na roztočený substrát se nanese kapalný roztok pro vznik tenkého filmu z pevného materiálu. Nanášet se mohou různé typy látek, jako jsou polymery, anorganické a organické sloučeniny. Substrát se obvykle otáčí při vysokých otáčkách, jejichž hodnota je vyšší než 600 otáček za minutu, což má za následek, že dostředivá síla v kombinaci s povrchovým napětím roztoku způsobí, že dojde k stažení kapaliny do rovnoměrného povlaku. [34]

Při tomto procesu se rozpouštědlo odpaří a požadovaný materiál bude nanesen na substrát v rovnoměrném potahu. Různá rychlost odpařování, například na okraji substrátu, může způsobit nestejnomyšlnosti na filmu (Obrázek 12).



Obrázek 12 Princip nanášení látky a odpařování rozpouštědla

Aplikace spin coatingu

Tato metoda má velice širokou škálu aplikací. Můžeme ji použít na potažení substrátů, jejichž rozměry jsou v milimetrech až po ploché panelové displeje o průměru metr a více. Potahovanými substráty jsou obvykle fotorezistory, organické polovodiče, syntetické kovy, nanomateriály, oxidy kovů nebo průhledné vodivé oxidy a mnoho dalších materiálů. Spin

coating můžeme najít v celém polovodičovém a nanotechnologickém výzkumu a vývoji a v různých průmyslových odvětvích.

Výhody a nevýhody spin coatingu

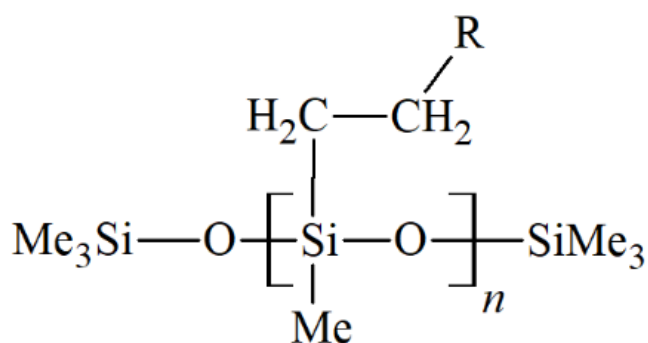
Výhodou je určitě jednoduché a relativně snadné nastavení přístroje pro tvorbu rovnoměrných povlaků, které můžeme vytvořit o různých tloušťkách. To nám umožňuje využívat tuto metodu jak ve výzkumu, tak pro rychlé prototypování. Další výhodou je to, že při vysokých rychlostech otáčení dochází i k rychlému sušení a následně nemusíme provádět další tepelné úpravy. Spin coating je levná metoda pro dávkování roztoků na substráty a také nemá tak vysokou spotřebu energie.

Nevýhodou je velmi nízké využití nanášené látky, obvykle se využije 10 % nebo i méně, zbytek se odhodí stranou a nevyužije se. Je to velmi ztrátové a nevýhodné pro velkoobjemovou výrobu. Další nevýhodou je například příliš rychlé vyschnutí substrátu, což může způsobovat nižší výtěžnost u některých konkrétních nanotechnologií (např. OFET – Organic Field Effect Transistor), které potřebují čas na vytvoření krystalů. Další nevýhodou může být to, že spin coating není kontinuální, což může omezovat velkoobjemovou výrobu a to proto, protože příprava vzorku je poměrně zdlouhavá. ^[35]

2. Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že polysiloxany, zejména pak poly(dimethylsiloxan) (PDMS), se ve velkém měřítku využívají jako hydrofobní a superhydrofobní materiály. Je možné je aplikovat na různé materiály jako je kov, dřevo, keramika, plasty, vlákna apod. Dále bylo popsáno, že se využívají nejen sami o sobě, ale jsou matricí také pro formulace s různými aditivami jako je silika, uhlíkaté nanočástice, ZnO, grafit, TiO₂, atd. Vytvoření takovýchto kompozitů vede ke zlepšení vlastností povrchu, zejména mechanické odolnosti. Na druhé straně, aditiva také mohou výrazně zlepšit hydrofobní vlastnosti výsledného povrchu.

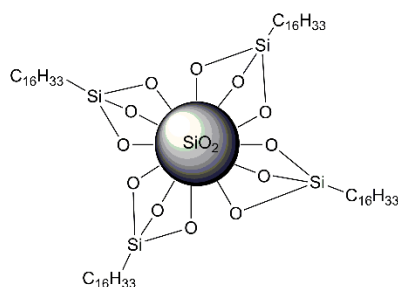
Vzhledem k faktu, že obecně využívanými hydrofobními materiály jsou také parafíny, je cílem této bakalářské práce spojení obou komponent do jedné substance a připravit tak roubované polysiloxany obecného vzorce Me₃Si-[O-Si(Me)(R)]₄₀-OSiMe₃, kde R = -C₁₈H₃₇ (**1**), -C₁₂H₂₅ (**2**), -C₆H₁₃ (**3**), -CH₂CH₂C₄F₉ (**4**) a -CH₂CH₂C₈F₁₇ (**5**) (Obrázek 13).



Obrázek 13 Struktura navržených polysiloxanů

Tyto sloučeniny **1** – **5** budou následně deponovány na konkrétní plastový podklad metodou spin-coating. U takto připravených povrchů bude následně stanovován kontaktní úhel vody a bude studován vliv délky řetězce a přítomnost atomů fluoru na hydrofobní vlastnosti zmíněných povrchů.

V minulosti byla na našem pracovišti připravena modifikovaná silika, jejíž modifikace spočívá v substituci -OH skupin na povrchu této siliky za hexadecylový alkylový substituent -C₁₆H₃₃ (Obrázek 14).



Obrázek 14 Struktura modifikované siliky

Bylo zjištěno, že povrch plastového substrátu upraveného depozicí touto modifikovanou silikou vykazoval velmi dobré hydrofobní vlastnosti s kontaktním úhlem cca 135° . Nicméně, nevýhodou takto upraveného povrchu byla špatná mechanická odolnost, kdy docházelo k snadnému otěru modifikované siliky z plastového substrátu. Dalším dílčím cílem této bakalářské práce je tedy příprava kompozitních materiálů, které budou složeny ze sloučenin **1 – 5** a právě této modifikované siliky v různých poměrech. Takto připravené kompozity budou následně opět deponovány na plastový substrát metodou spin-coating a bude stanovován kontaktní úhel vody.

Posledním cílem této bakalářské práce je výpočet povrchové energie jednotlivých formulací z naměřených kontaktních úhlů metodou OWRK při použití více testovacích kapalin.

Cílem této bakalářské práce tedy je:

- 1) syntéza roubovaných polysiloxanů
- 2) syntéza modifikované siliky
- 3) příprava kompozitních materiálů složených ze sloučenin **1 – 5** a modifikované siliky
- 4) stanovení hydrofobních vlastností na plastovém substrátu
- 5) výpočet povrchové energie jednotlivých substancí

3. Experimentální část

Přípravy roubovaných polysiloxanů popsaných v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) technikou Schlenkových baněk s využitím sept a kanyli.

3.1. Použité chemikálie

poly(methylhydrosiloxan):	ze zásob ústavu
1-oktadeken	Sigma-Aldrich, s.r.o.
1-dodeken	95%, Sigma-Aldrich, s.r.o.
1-hexen	97%, Sigma-Aldrich, s.r.o.
1H,1H,2H-perfluoro-1-deken	99%, Sigma-Aldrich, s.r.o.
1H,1H,2H-perfluoro-1-hexen	99%, Sigma-Aldrich, s.r.o.
Si(OEt) ₄	ze zásob ústavu
Si(C ₁₆ H ₃₃)(OMe) ₃ (Portasil C16)	Porta, s.r.o.
NH ₃ (vodný roztok, 24%)	Penta, s.r.o.
toluen	p.a., Lach-Ner, s.r.o. sušen pomocí Pure-Solv Innovative Technology
ethanol	p.a., Lach-Ner, s.r.o.

3.2. Použité analytické techniky

3.2.1. Multinukleární NMR spektroskopie

NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena v deuterovaném benzenu při laboratorní teplotě na přístroji Bruker Avance 500 vybaveném 5 mm širokopásmovou sondou se Z-gradientem v pulzním módu s využitím Fourierovy transformace. ¹H NMR spektra byla měřena při frekvenci 500,13 MHz. Hodnoty ¹H NMR chemických posunů byly vztaženy k standardu Me₄Si (δ = 0,00 ppm). Kladné hodnoty chemických posunů značí posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu.

3.2.2. Měření kontaktních úhlů

Kontaktní úhly byly měřeny na přístroji Advex-Instruments See System.

3.3. Syntéza

3.3.1. Příprava poly(methyloctadecylsiloxanu) (1)

Poly(methylhydrosiloxan) (0,50 g; 0,2 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku byl přidán 1-oktadeken (2,02 g; 8 mmol) a Karsteadtův katalyzátor (0,1 mol. %). Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 80 °C. Po této době byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny, zbytek byl přesrážen v acetonu (20 ml) a pevný podíl odfiltrován a vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 2,45 g (97 %) sloučeniny **1** ve formě bílého práškovitého materiálu.

3.3.2. Příprava poly(methyldodecylsiloxanu) (2)

Poly(methylhydrosiloxan) (0,96 g; 0,38 mmol) byl rozpuštěn v dichlormethanu (20 ml). K tomuto roztoku byl přidán 1-dodeken (2,56 g; 15,2 mmol) a Karsteadtův katalyzátor (0,1 mol. %). Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 80 °C. Po této době byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny. Zbytek byl vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 3,38 g (96 %) sloučeniny **2** ve formě nažloutlé viskozní kapaliny.

3.3.3. Příprava poly(methylhexylsiloxanu) (3)

Poly(methylhydrosiloxan) (1,10 g; 0,44 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku byl přidán 1-hexen (1,48 ml; 17,6 mmol) a Karsteadtův katalyzátor (0,1 mol. %). Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 80 °C. Po této době byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny. Zbytek byl vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 2,35 g (91 %) sloučeniny **3** ve formě nažloutlé viskozní kapaliny.

3.3.4. Příprava poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-dekylsiloxanu) (4)

Poly(methylhydrosiloxan) (0,29 g; 0,12 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku byl přidán 1H,1H,2H-perfluoro-1-deken (2,14 g; 4,8 mmol) a Karsteadtův katalyzátor (0,1 mol. %). Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 70 °C. Po této době byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny. Zbytek byl vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 2,29 g (94 %) sloučeniny **4** ve formě nažloutlé viskozní kapaliny.

3.3.5. Příprava poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexylsiloxanu) (5)

Poly(methylhydrosiloxan) (0,53 g; 0,21 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku byl přidán 1H,1H,2H-perfluoro-1-hexen (2,07 g; 8,4 mmol) a Karsteadtův katalyzátor (0,1 mol. %). Reakční směs byla míchána 24 hodin při teplotě 80 °C. Po této době byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny. Zbytek byl vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 2,45 g (94 %) sloučeniny **5** ve formě nažloutlé viskozní kapaliny.

3.3.6. Příprava modifikované siliky (MSK)

Ethanol (66 ml) a $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 ml) byly míchány po dobu 30 minut při teplotě 50 °C. Do této směsi byl následně po kapkách přidán $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (10 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin. Po této době bylo do reakční směsi přidáno 10 % (hm.) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OMe})_3$ a směs byla míchána další 2 hodiny při teplotě 50 °C. Následně byl pevný podíl oddělen centrifugací a promyt 3x ethanolem s následnou centrifugací. Produkt byl vysušen do konstantní hmotnosti za poskytnutí bílého práškovitého materiálu odpovídající modifikované siliky (MSK).

3.3.7. Příprava kompozitních materiálů, depozice na plastový substrát a měření kontaktních úhlů

Vypočtené navážky sloučenin **1** – **5** byly rozpuštěny v organickém rozpouštědle (**1** v toluenu (0,01M), **2** v CH_2Cl_2 (0,025M), **3** v CH_2Cl_2 (0,05M), **4** v toluenu (0,025M) a **5** v toluenu 0,025M). Takto připravené roztoky byly následně deponovány na plastový substrát metodou spin-coating při otáčkách 1000 rpm po dobu 60 s. V druhém kroku byla do těchto roztoků přidána MSK v koncentracích 1 a 2,5 % (hm.) a směs byla dispergována v ultrazvukové vaně po dobu 10 minut. Depozice na plastový substrát byla provedena analogickým postupem jako pro roztoky sloučenin **1** – **5**. Po odpaření rozpouštědel byly u jednotlivých vzorků měřeny kontaktní úhly pomocí přístroje Advex-Instruments See System.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Syntéza

Roubované polysiloxany byly připraveny pomocí hydrosilylační reakce, kdy jako výchozí sloučeniny byly použity poly(methylhydrosiloxan) a vybrané alkeny (1-oktadeken, 1-dodeken, 1-hexen, 1H,H,2H-perfluoro-1-hexen a 1H,H,2H-perfluoro-1-deken). Obecná rovnice přípravy je znázorněna ve Schématu 1.

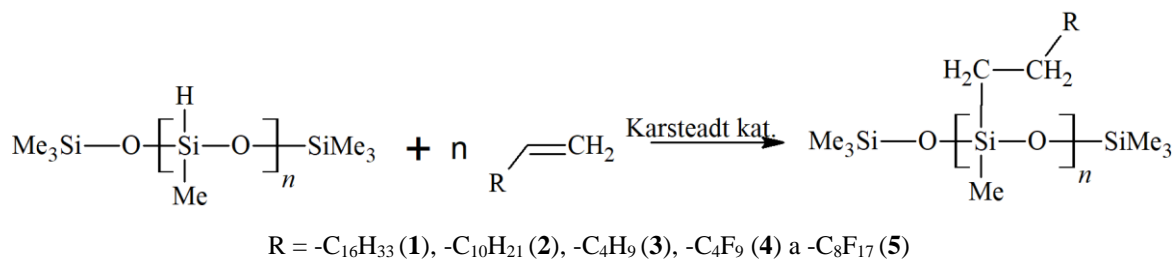


Schéma 1 Obecná rovnice přípravy roubovaných polysiloxanů.

Sloučenina **1** byla izolována jako bílý práškový materiál, zatímco sloučeniny **2** – **5** byly izolovány jako žluté viskozí kapaliny. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí ¹H NMR spektroskopie. ¹H NMR spektra sloučenin **1** – **5** vykazovala absenci typického signálu pro Si-H fragment a také absenci signálů vinylové skupiny. To je jednoznačně dokazuje proběhlou hydrosilylační reakci a potvrzuje námi navrženou strukturu sloučenin **1** – **5**. Takto připravené sloučeniny **1** – **5** byly následně využity jako přípravky pro úpravu hydrofobních vlastností plastového substrátu.

Dalším cílem byla příprava modifikované siliky (MSK). Tato MSK byla připravena pomocí Stöberovy sol-gelové metody (Schéma 2).

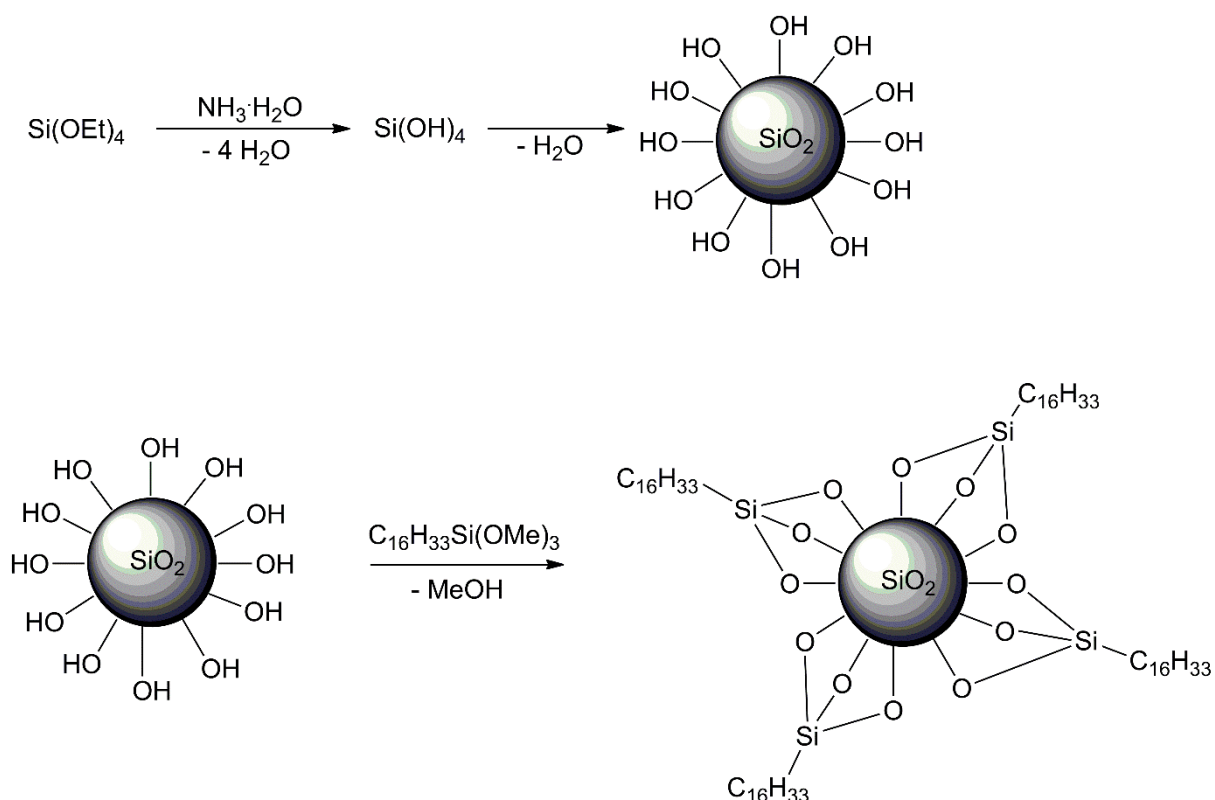


Schéma 2 Rovnice přípravy modifikované siliky

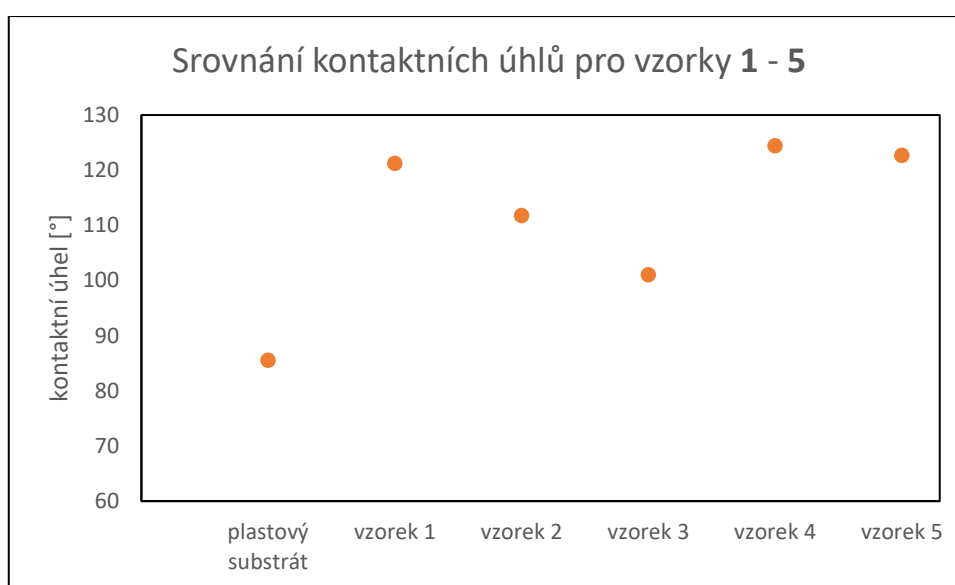
Modifikovaná silika byla izolována jako bílý práškový materiál a byla následně použita pro přípravu kompozitních materiálů se sloučeninami **1** – **5**.

4.2. Hydrofobní vlastnosti

Jak již bylo zmíněno sloučeniny **1** – **5** byly následně využity pro zlepšení hydrofobních vlastností plastového substrátu. Z těchto sloučenin byly nejprve připraveny roztoky o odpovídající koncentraci: vzorek **1** (**1** v toluenu (0,01M)), vzorek **2** (**2** v CH₂Cl₂ (0,025M)), vzorek **3** (**3** v CH₂Cl₂ (0,05M)), vzorek **4** (**4** v toluenu (0,025M)) a vzorek **5** (**5** v toluenu (0,025M)). Takto připravené roztoky byly následně deponovány na plastový substrát metodou spin-coating při otáčkách 1000 rpm po dobu 60 s. Po odpaření rozpouštědel byly u jednotlivých vzorků měřeny kontaktní úhly vody pomocí přístroje Advex-Instruments See Systém. Získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1 a v Grafu 1.

Tabulka 1 – kontaktní úhly vody pro vzorky 1 – 5

vzorek	kontaktní úhel (°)
plastový substrát	85,57
vzorek 1	121,23
vzorek 2	111,80
vzorek 3	101,06
vzorek 4	124,45
vzorek 5	122,68



Graf 1 Srovnání kontaktních úhlů pro vzorky 1 – 5.

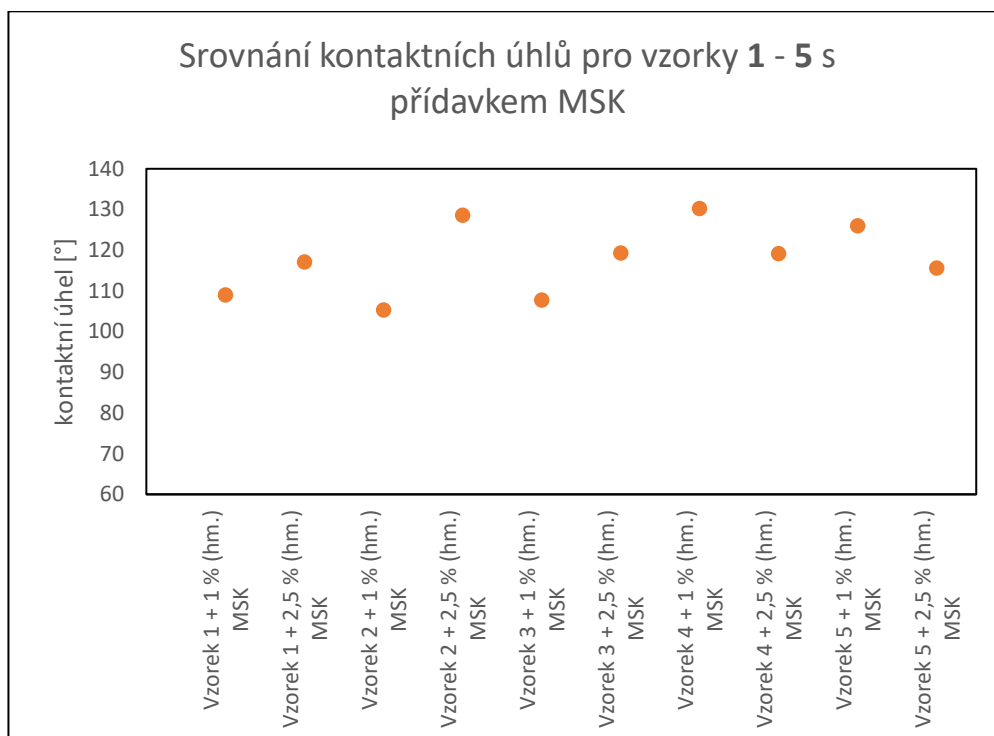
Z Tabulky 1 a Grafu 1 vyplývá, že aplikací sloučenin **1 – 5** dochází ve všech případech ke zvýšení hydrofobních vlastností plastového substrátu. V případě nefluorovaných sloučenin **1 – 3** můžeme vidět jednoznačný trend, kdy hydrofobita klesá s klesající délkou řetězce jednotlivých roubů. Nejvyššího kontaktního úhlu je tedy dosaženo aplikací vzorku 1, kdy se kontaktní úhel zvýšil o 35,66° (u vzorku 2 o 26,23° a u vzorku 3 o 15,49°). Použití fluorovaných sloučenin **4 a 5** vedlo k nepatrně vyšším hodnotám kontaktních úhlů (124,45 pro vzorek 4 a 122,68 pro vzorek 5). Nicméně, v tomto případě je trend zcela obrácený, kdy hydrofobita s klesající délkou řetězce roste.

Dalším cílem této práce bylo stanovení hydrofobních vlastností kompozitních materiálů složených ze sloučenin **1 – 5** a modifikované siliky (MSK). U těchto kompozitů byl studován vliv přídavku MSK do jednotlivých polysiloxanů na hydrofobní vlastnosti. Jednotlivé kompozity byly připraveny disperzací MSK v roztocích sloučenin **1 – 5** v hmotnostních

koncentracích MSK 1 a 2,5%. Takto připravené disperze byly následně deponovány na plastový substrát metodou spin-coating při otáčkách 1000 rpm po dobu 60 s. Po odpaření rozpouštědel byly u jednotlivých vzorků měřeny kontaktní úhly vody pomocí přístroje Advex-Instruments See System. Získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2 a v Grafu 2.

Tabulka 2 – kontaktní úhly vody pro vzorky 1 – 5 s přidavkem MSK

vzorek	kontaktní úhel (°)	
	+ 1 % (hm.) MSK	+ 2,5 % (hm.) MSK
vzorek 1	109,02	117,11
vzorek 2	105,27	128,60
vzorek 3	107,74	119,32
vzorek 4	130,26	119,15
vzorek 5	125,94	115,60



Graf 2 Srovnání kontaktních úhlů pro vzorky 1 – 5 s přidavkem MSK

Z Tabulky 2 a Grafu 2 vyplývá, že přidavek MSK, který má sám o sobě kontaktní úhel cca 135°, nevede ve všech případech k zvýšení kontaktních úhlů, jak by se dalo očekávat. V případě vzorku 1 došlo v obou případech ke snížení kontaktních úhlů u obou koncentrací. Pro koncentraci 1 % (hm.) u vzorku 2 došlo také ke snížení hydrofobity. Naopak při koncentraci

2,5 % (hm.) pozorujeme zvýšení kontaktního úhlu o 16,8°. U vzorku 3 došlo v obou případech k nárůstu kontaktního úhlu (4,21° pro 1 % (hm.) a 18,26° pro 2,5 % (hm.)). Z těchto dat jednoznačně vyplývá, že přídavek MSK má tím větší pozitivní efekt, čím je kratší délka řetězce. Tento efekt se dále prohlubuje s vyšším přídavkem MSK. Vyšší přídavek MSK do fluorovaných analogů vede naopak ke snížení hydrofobních vlastností. Naproti tomu, tato fluorovaná analoga mají nejlepší hydrofobní vlastnosti při použití 1 % (hm.) MSK.

Z dosažených výsledků se jako nejlepší hydrofobní materiál jeví kompozit složený z poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluorohexylsiloxanu) (vzorek 4) s přídavkem 1 % (hm.) MSK. Tento materiál vykazuje kontaktní úhel 130,26°, což je o 44,69° více než u čistého plastového substrátu.

4.3. Výpočet povrchové energie

Povrchová energie plastového substrátu a plastového substrátu modifikovaného jednotlivými formulacemi byla stanovena metodou Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleovou (OWRK) metodou. Podle OWRK metody může být povrchová energie každé fáze rozdělena na disperzní část γ^d a polární část vodíkových můstků γ^p .

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (4)$$

Z této rovnice lze pak pomocí lineární regrese z dat kontaktních úhlů pro různé kapaliny vypočítat polární γ^p (směrnice) a disperzní γ^d (úsek) část povrchové energie pevné látky. Z tohoto důvodu vyžaduje metoda OWRK použití více kapalin. Jako další testovací kapaliny byly kromě vody vybrány ethylenglykol a α -bromnaftalen.

Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce 3.

Tabulka 3 – kontaktní úhly vody, ethylenglykolu a α -bromnaftalenu pro studované formulace

vzorek	Kontaktní úhly [°]		
	Voda	Ethylenglykol	α -bromnaftalen
Vzorek 1	121,23	87,44	52,99
Vzorek 1 + 1 % (hm.) MSK	109,02	107,05	54,37
Vzorek 1 + 2,5 % (hm.) MSK	117,11	108,16	36,84
Vzorek 2	101,06	70,46	14,05
Vzorek 2 + 1 % (hm.) MSK	107,74	65,47	-
Vzorek 2 + 2,5 % (hm.) MSK	119,32	73,71	-

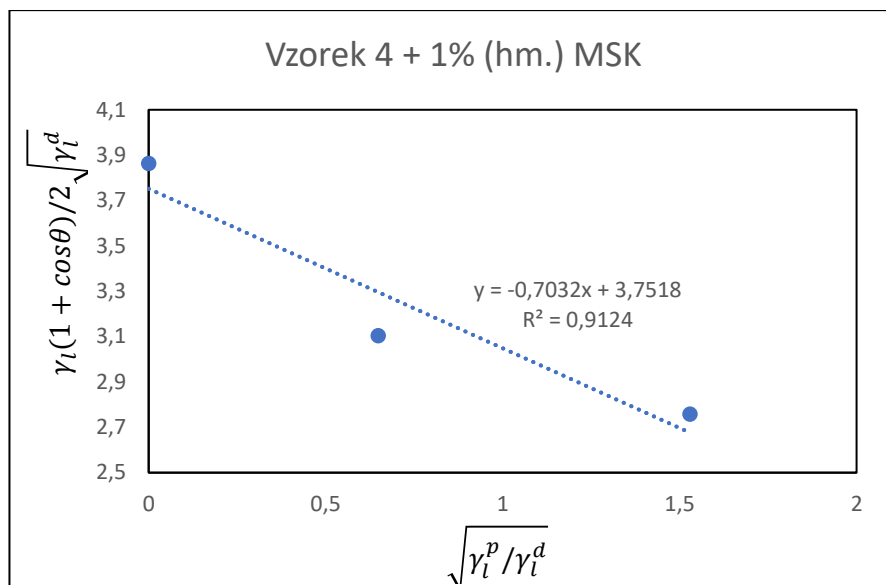
Vzorek 3	111,80	97,32	42,27
Vzorek 3 + 1 % (hm.) MSK	105,27	91,79	47,75
Vzorek 3 + 2,5 % (hm.) MSK	128,60	101,11	31,67
Vzorek 4	124,45	113,95	65,07
Vzorek 4 + 1 % (hm.) MSK	130,26	104,37	80,98
Vzorek 4 + 2,5 % (hm.) MSK	119,15	106,18	69,21
Vzorek 5	122,68	95,80	74,02
Vzorek 5 + 1 % (hm.) MSK	125,94	117,15	76,11
Vzorek 5 + 2,5 % (hm.) MSK	115,6	101,55	87,49

Tabulka 4 – vypočtená povrchová energie pro vzorky 1 – 5 a jejich modifikace

	Povrchová energie σ_s [mJ/m ²]
plastový substrát	24,06
Vzorek 1	29,77
Vzorek 1 + 1 % (hm.) MSK	19,26
Vzorek 1 + 2,5 % (hm.) MSK	24,90
Vzorek 2	38,62
Vzorek 2 + 1 % (hm.) MSK	37,62
Vzorek 2 + 2,5 % (hm.) MSK	18,96
Vzorek 3	25,94
Vzorek 3 + 1 % (hm.) MSK	24,59
Vzorek 3 + 2,5 % (hm.) MSK	27,48
Vzorek 4	16,14
Vzorek 4 + 1 % (hm.) MSK	14,57
Vzorek 4 + 2,5 % (hm.) MSK	16,09
Vzorek 5	17,11
Vzorek 5 + 1 % (hm.) MSK	12,47
Vzorek 5 + 2,5 % (hm.) MSK	11,08

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d = k^2 + q^2$$

$$\sigma_s = -0,7032^2 + 3,7518^2 = 14,57 \text{ mJ/m}^2$$



Graf 3 Vzorek 4 + 1 % (hm.) MSK

Z výpočtu je jasné, že došlo ke snížení povrchové energie vzorku **4** s přidavkem 1 % (hm.) MSK. Veškeré vypočítané povrchové energie v Tabulce 4 jsou pouze orientační, neboť hodnoty R jednotlivých grafů jsou velice nízké, a tedy zatížené velkou chybou.

5. Závěr

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše popisující hydrofobní a superhydrofobní vlastnosti polysiloxanů a jejich kompozitů. V první části byla pozornost zaměřena na stanovení těchto vlastností, tj. popis různých metod měření kontaktních úhlů a výpočet povrchové energie. Dále byly podrobně popsány dosažené výsledky zahrnující vybrané polysiloxany a jejich kompozity v rámci zlepšení hydrofobních vlastností. V poslední části jsou popsány různé průmyslové aplikace těchto sloučenin.

Vzhledem k faktu, že obecně využívanými hydrofobními materiály jsou také parafíny, bylo v rámci experimentální části cílem spojení obou komponent do jedné substance. Byly proto pomocí hydrosilylační reakce připraveny roubované polysiloxany obecného vzorce $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{R})]_{40}-\text{OSiMe}_3$, kde $\text{R} = -\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (**1**), $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (**2**), $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (**3**), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (**4**) a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (**5**). Tyto sloučeniny byly následně deponovány v roztoku organických rozpouštědel na konkrétní plastový substrát a takto připravených vzorků byly stanoveny jejich hydrofobní vlastnosti pomocí měření kontaktních úhlů vody. Ve všech případech došlo ke zvýšení hydrofobních vlastností plastového substrátu. V případě nefluorovaných sloučenin **1** – **3** byl nalezen jednoznačný trend, kdy hydrofobita klesá s klesající délkou řetězce jednotlivých roubů. Použití fluorovaných sloučenin **4** a **5** vedlo k nepatrně vyšším hodnotám kontaktních úhlů oproti nefluorovaným analogům. Nicméně, v tomto případě je trend zcela obrácený, kdy hydrofobita s klesající délkou řetězce roste. Získaná data jasně ukazují, že použitím dlouhých alifatických nefluorovaných řetězců lze dosáhnout podobných hydrofobních vlastností jako při použití kratších fluorovaných řetězců. Tento fakt může mít pozitivní dopad v otázce ochrany životního prostředí. Dále byly tyto sloučeniny použity jako polymerní matrice pro přípravu kompozitních materiálů obsahující modifikovanou siliku (MSK). V předchozím studiu bylo zjištěno, že MSK má velmi dobré hydrofobní vlastnosti s kontaktním úhlem vody cca 135° . Naším cílem tedy bylo zlepšit hydrofobní vlastnosti sloučenin **1** – **5** právě přidavkem MSK. Výsledná data nicméně ukázala, že v některých systémech nebyl pozorován aditivní vliv MSK. Nejvyššího pozitivního vlivu bylo dosaženo kombinací poly(methylhexylsiloxanu) (**3**) s 2,5 % (hm.) MSK, kdy došlo k nárůstu kontaktního úhlu o $18,26^\circ$. Avšak nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu vykazoval kompozit poly(methyl-1H,1H,2H,2H-perfluorohexylsiloxan) s 1 % (hm.) MSK ($130,26^\circ$).

V poslední části byly také vypočteny povrchové energie jednotlivých vzorků metodou OWRK. Nicméně se ukázalo, že data nevykazovala lineární závislost, proto jsou výsledky z fyzikálního hlediska irelevantní.

Závěrem lze však konstatovat, že námi navržené systémy mají potenciál stát se slibnými hydrofobními a superhydrofobními materiály.

Zdroje

- [1] MARMUR, Abraham. Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification. *Soft Matter* [online]. 2012, **8**(26) [cit. 2021-7-14]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c2sm25443c
- [2] GAO, Xuefeng a Lei JIANG. Water-repellent legs of water striders. *Nature* [online]. 2004, **432**(7013), 36-36 [cit. 2021-7-15]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/432036a
- [3] CASSIE, A. B. D. a S. BAXTER. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1944, **40** [cit. 2021-7-15]. ISSN 0014-7672. Dostupné z: doi:10.1039/tf9444000546
- [4] BARTKOVÁ L., ŠIŠKOVÁ M., *Co je co v povrchové a koloidní chemii: Výkladový slovník* [online]. VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2021-7-15]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/
- [5] BARTKOVÁ L., ŠIŠKOVÁ M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6th ed. VŠCHT Praha, 2010. ISBN 978-80-7080-745-3. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-745-3
- [6] ČIČMANEC, P., HÁJEK, M., DROBNÁ H., FROLICH, K. a vydavatel UNIVERZITA PARDUBICE. KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE NAKLADATEL. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vydání druhé opravené. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019, 390 stran v různém stránkování. ISBN 978-80-7560-244-2
- [7] NOVÁK J., *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. 1st od. VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-675-3.
- [8] BURŠÍKOVÁ, V., ŠTAHEL, P., NAVRÁTIL, Z., BURŠÍK, J., JANČA, J. - BURŠÍKOVÁ, V., ed., ŠTAHEL, P., ed., NAVRÁTIL, Z., ed. *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. Brno: Masaryk University Brno, 2004. ISBN 80-210-3563-3
- [9] OWENS, D. K. a R. C. WENDT. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1969, **13**(8), 1741-1747 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1969.070130815
- [10] WU, Souheng. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *The Journal of Adhesion* [online]. 1973, **5**(1), 39-55 [cit. 2021-7-15]. ISSN 0021-8464. Dostupné z: doi:10.1080/00218467308078437
- [11] DELLA VOLPE, C., D. MANIGLIO, M. BRUGNARA, S. SIBONI a M. MORRA. The solid surface free energy calculation. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **271**(2), 434-453 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2003.09.049
- [12] SIBONI, S., C. DELLA VOLPE, D. MANIGLIO a M. BRUGNARA. The solid surface free energy calculation. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **271**(2), 454-472 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2003.09.050

- [13] HAN, Tao-Yun, Jin-Fang SHR, Chu-Fu WU a Chien-Te HSIEH. A modified Wenzel model for hydrophobic behavior of nanostructured surfaces. *Thin Solid Films* [online]. 2007, **515**(11), 4666-4669 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2006.11.008
- [14] ZULEHNER, W., B. NEUER a G. RAU. Silicon. In: ELVERS, B., ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th completely rev. Ed. Weinheim: WileyVCH, 2011, s. 573. Vol. 32. ISBN 978-3-527-32943-4.
- [15] MCGREGOR, K. R. Structure a properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1954, 46(11), s. 2323-2325. ISSN 1226-086X.
- [16] MEALS, R. N. SILICONES. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 1965, **125**(1), 137-146 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00778923. Dostupné z: doi:10.1111/j.1749-6632.1965.tb45384.x
- [17] PARK, Eun Ji, Kwang-Dae KIM, Hye Soo YOON, Myung-Geun JEONG, Dae Han KIM, Dong CHAN LIM, Yong Ho KIM a Young Dok KIM. Fabrication of conductive, transparent and superhydrophobic thin films consisting of multi-walled carbon nanotubes. *RSC Advances* [online]. 2014, **4**(57), 30368 - 30374 [cit. 2021-7-15]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA04272G
- [18] JEONG, Myung-Geun, Hyun Ook SEO, Kwang-Dae KIM, Dae Han KIM, Young Dok KIM a Dong Chan LIM. Quenching of photocatalytic activity and enhancement of photostability of ZnO particles by polydimethylsiloxane coating. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, **47**(13), 5190-5196 [cit. 2021-7-15]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-012-6402-6
- [19] CHAKRADHAR, R.P.S., V. Dinesh KUMAR, J.L. RAO a Bharathibai J. BASU. Fabrication of superhydrophobic surfaces based on ZnO-PDMS nanocomposite coatings and study of its wetting behaviour. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(20), 8569-8575 [cit. 2021-7-15]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.016
- [20] WU, Zhaofeng, Hua WANG, Xingyou TIAN, Meng XUE, Xin DING, Xianzhu YE a Zhongyue CUI. Surface and mechanical properties of hydrophobic silica contained hybrid films of waterborne polyurethane and fluorinated polymethacrylate. *Polymer* [online]. 2014, **55**(1), 187-194 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.11.019
- [21] WU, Zhaofeng, Hua WANG, Xingyou TIAN, Meng XUE, Xin DING, Xianzhu YE a Zhongyue CUI. Surface and mechanical properties of hydrophobic silica contained hybrid films of waterborne polyurethane and fluorinated polymethacrylate. *Polymer* [online]. 2014, **55**(1), 187-194 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.11.019
- [22] ZHOU, Haoli, Ronghao SHI a Wanqin JIN. Novel organic-inorganic pervaporation membrane with a superhydrophobic surface for the separation of ethanol from an aqueous solution. *Separation and Purification Technology* [online]. 2014, **127**, 61-69 [cit. 2021-7-15]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2014.02.032

- [23] DE FRANCISCO, Raquel, Pilar TIEMBLO, Mario HOYOS, Camino GONZÁLEZ-ARELLANO, Nuria GARCÍA, Lars BERGLUND a Alla SYNYTSKA. Multipurpose Ultra and Superhydrophobic Surfaces Based on Oligodimethylsiloxane-Modified Nanosilica. *Applied Materials and Interfaces* [online]. 2014, **6**(21), 18998-19010 [cit. 2021-7-15]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am504886y
- [24] WANG, Yu, Xiaoyu LI, Heng HU, Guojun LIU a Muhammad RABNAWAZ. Hydrophilically patterned superhydrophobic cotton fabrics and their use in ink printing. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, **2**(21), 8094-8102 [cit. 2021-7-15]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA00714J
- [25] XUE, Yuhua, Yong LIU, Fan LU, Jia QU, Hao CHEN a Liming DAI. Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2012, **3**(12), 1607-1612 [cit. 2021-7-15]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz3005877
- [26] BRASSARD, J.D., D.K. SARKAR, J. PERRON, A. AUDIBERT-HAYET a D. MELOT. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2015, **447**, 240-247 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2014.11.076
- [27] LIU, Kesong a Lei JIANG. Metallic surfaces with special wettability. *Nanoscale* [online]. 2011, **3**(3) [cit. 2021-7-15]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c0nr00642d
- [28] CAO, Liangliang, Andrew K. JONES, Vinod K. SIKKA, Jianzhong WU a Di GAO. Anti-Icing Superhydrophobic Coatings. *Langmuir* [online]. 2009, **25**(21), 12444-12448 [cit. 2021-7-15]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la902882b
- [29] LI, Yunfeng, Junhu ZHANG, Shoujun ZHU, et al. Biomimetic Surfaces for High-Performance Optics. *Advanced Materials* [online]. 2009, , 4731 - 4734 [cit. 2021-7-15]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200901335
- [30] WATANABE, T, A NAKAJIMA, R WANG, M MINABE, S KOIZUMI, A FUJISHIMA a K HASHIMOTO. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* [online]. 1999, **351**(1-2), 260-263 [cit. 2021-7-15]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(99)00205-9
- [31] WANG, Rong, Kazuhito HASHIMOTO, Akira FUJISHIMA, Makota CHIKUNI, Eiichi KOJIMA, Atsushi KITAMURA, Mitsuhide SHIMOHIGOSHI a Toshiya WATANABE. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* [online]. 1997, **388**(6641), 431-432 [cit. 2021-7-15]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/41233
- [32] DASTJERDI, Roya a Majid MONTAZER. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2010, **79**(1), 5-18 [cit. 2021-7-15]. ISSN 09277765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2010.03.029

- [33] MARKOWSKA-SZCZUPAK, A., K. ULFIG a A.W. MORAWSKI. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. *Catalysis Today* [online]. 2011, **169**(1), 249-257 [cit. 2021-7-15]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2010.11.055
- [34] HALL, David B., Patrick UNDERHILL a John M. TORKELSON. *Spin coating of thin and ultrathin polymer films* [online]. 1998, **38**(12), 2039-2045 [cit. 2021-7-14]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.10373
- [35] *Ossila; Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques* [online]. [cit. 2021-7-14]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>