

## **Raport stiintific**

*privind implementarea proiectului in perioada septembrie – decembrie 2013*

Proiect PN-II-ID-PCE-2012-4-0433 (contract 74/2.09.2013) „**NOI MATERIALE COMPOZITE PENTRU ACOPERIRI SUPERHIDROFOBE CU PROPRIETATI DE NEADERARE A GHETII**”, Etapa I-2013

### **Obiective si activitati**

- 1. Elaborarea modelelor conceptuale pentru obtinerea acoperirilor compozite particule anorganice – polimeri cu nano – micro rugozitate superficiala**
  - 1.1. Analiza si evaluarea metodelor de preparare pentru obtinerea nanoparticulelor de oxid de fier cu suprafata hidrofoba. Proiectare retete experimentale.
  - 1.2. Analiza si evaluarea metodelor de preparare pentru matricea polimerica. Proiectare retete experimentale.
  - 1.3. Analiza si evaluarea metodelor de preparare a acoperirilor compozite. Proiectare retete experimentale.

### Introducere

Interesul comunitatii stiintifice pentru suprafete care resping apa a aparut in jurul anului 1950, dar a crescut impresionant in ultima decada, avand in vedere importanta solutiilor tehnologice in domenii variate, ca de exemplu acoperirile cu auto-curatare folosite la panourile solare, antenele parabolice, parbrizele automobilelor, tratamentele de suprafata pentru prevenirea coroziunii si a depunerii ghetii pe partile expuse ale avioanelor, materialele cu performante speciale aplicate in biomedicina si in controlul curgerii fluidelor in spatii micrometrice, etc. S-a observat ca multe suprafete în natură sunt extrem de hidrofobe și prezintă totodată un caracter pronunțat de autocurățare, ca de exemplu aripile de fluturi <sup>1</sup>, membrele paianjenilor de apă <sup>2,3</sup>, degetele membrelor inferioare a șopârlei Gecko<sup>4</sup>, precum și frunzele unor plante ca lotusul (*Nelumbo nucifera*)<sup>5</sup>, varza (*Brassica oleracea sau alte varietăți*), călțunașul (*Tropaeolum majus*)<sup>6</sup>, frunzele de taro (*Colocasia esculenta*), frunzele de belșiță (*Canna generalis bailey*), frunzele plantei de orez (indiferent de varietate)<sup>7</sup>, etc. Dezvoltarea tehnicilor microscopice moderne (microscopia electronica de baleiaj in special) a permis vizualizarea in detaliu si caracterizarea suprafetelor hidrofobe naturale, si ulterior dezvoltarea unor strategii de proiectare pentru suprafete artificiale biomimetice <sup>5</sup>.

Pentru a înțelege modul în care o picatura de lichid interacționează cu un solid, trebuie ținut cont mai întâi de proprietățile zonei de interfata: suprafața si tensiunea superficială. Tensiunea superficială este cauzată de discontinuitatea forțelor de atracție la separația dintre faze, unde atomii de suprafață, molecule sau ioni, sunt înconjurați de un număr mai redus de specii similare decât cele din interior sau se afla la distanțe prea mari de structurile cu aceeași specificitate. Pentru lichide în mod special, acest fapt determina moleculele de la suprafață să fie într-o stare energetic nefavorabilă, prin urmare, suprafața generează o forță îndreptată spre interiorul picaturii. Această forță este definită fie ca tensiunea superficială în sistemele de fluide sau ca energie liberă de suprafață a materialelor solide, care reprezintă energia necesară pentru a crește suprafața interfacială cu o unitate in conditii de presiune și temperatură constantă. Unitatea de masura poate fi interpretata fie ca forță de tensiune per unitatea de lungime a interfetei (N / m) sau sub formă de energie per unitate de suprafață (J/m<sup>2</sup>). Lucrul mecanic de adeziune pentru un lichid în contact cu un solid poate fi exprimat prin ecuația Dupré <sup>8</sup>.

Gradul de umectare a unei suprafețe solide de către o picătură de lichid este rezultanta acțiunii a trei forțe de tensiune superficială și poate fi evaluată simplu prin parametrul de împrăștiere a picăturii pe suprafață:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

unde:  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  și  $\gamma_{LV}$  sunt forțele de tensiune superficială dintre solid, lichid și vapori;

Dacă parametrul de împrăștiere  $S > 0$ , lichidul tinde să se disperseze în totalitate pe solid, în timp ce pentru  $S < 0$ , lichidul udă parțial solidul și formează o calotă sferică caracterizată de un unghi de contact, care este folosit pentru caracterizarea cantitativă a fenomenelor de umectare. Valoarea unghiului de contact este determinată de cele trei forțe de tensiune superficială când potențialului chimic în cele trei faze este la echilibru. Prin urmare, unghiul de contact este derivat din echilibrul celor trei forțe de tensiune pe suprafața solidă și poate fi estimat utilizând ecuația lui Young <sup>8</sup>:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

unde:

$\gamma_{SV}$  este tensiunea de interfață între solid și vapori;

$\gamma_{SL}$  este tensiunea de interfață între solid și lichid;

$\gamma_{LV}$  este tensiunea de interfață între lichid și vapori.

Ecuația lui Young este o expresie simplificată, și este valabilă, în mod ideal, numai pentru suprafețe plane care sunt din punct de vedere atomic netede și chimic omogene. De fapt, foarte puține solide îndeplinesc aceste condiții. Prezența asperităților superficiale modifică aria interfeței lichid-solid. Umectarea suprafețelor cu rugozitate a fost studiată pentru prima dată de către Wenzel. Regimul Wenzel este caracterizat prin umectare omogenă deoarece lichidul pătrunde complet în canelurile materialului.

$$\cos\theta_w = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = r \cos\theta$$

unde:

$r$  corespunde "factorului de rugozitate", de asemenea referindu-se la raportul de rugozitate a suprafeței efective în raport cu suprafața geometrică;

$\theta$  este unghiul de contact la echilibru pentru o picătură de lichid aflată pe o suprafață ideală, plană și netedă;

$\gamma$  este tensiunea superficială la interfață; SV, SL și LV corespund interfețelor dintre solid, lichid și vapori.

În anumite circumstanțe, în special la suprafețele cu rugozitate ridicată, golurile de aer pot fi prinse sub lichid, rezultând astfel o interfață compozită (udare eterogenă). Acest fenomen de umectare poate fi descris de regula prin teoria Cassie-Baxter:

$$\cos\theta_{CB} = \varphi_S \cos\theta + \varphi_S - 1$$

unde:

$\varphi_S$  este fracțiunea din aria totală a interfeței solid-lichid reprezentată de asperități.

Ambele modele exprima matematic contribuția a doi factori importanți în fenomenul de umectare: tensiunea superficială și morfologia suprafeței, caracterizată prin rugozitate<sup>9</sup>. Suprafețele superhidrofobe (SH), definite ca fiind acele suprafețe cu care picătura de lichid formează un unghi mai mare decât  $150^\circ$ , sunt rezistente la penetrarea apei datorită unei morfologii cu rugozitate ierarhică și, concomitent, prezintă o adeziune mică la picături datorită tensiunii superficiale scăzute<sup>7</sup>. Histerezisul unghiului de contact, precum și comportamentul de alunecare a picăturii de lichid sunt, de asemenea, importanți pentru evaluarea impermeabilității suprafeței. Histerezisul unghiului de contact este o caracteristică importantă a

interfeței solid-lichid, el fiind indus de rugozitatea și neomogeneitatea chimică a suprafeței. Proprietatea suprafeței de a împiedica formarea ghetii nu este conferita numai de un unghi mare de contact și de histerezisul redus al acestuia<sup>10</sup>. Studiile recente privind mecanismul de formare a cristalelor de gheata pe suprafețe au demonstrat corelatarea dintre rugozitate și proprietățile de neadeziune a ghetii pe baza modului de udare de tip Cassie, în care formarea buzunarelor de aer între picatura de apă și suprafața solidă minimizează aria de contact gheata/solid.<sup>11</sup>

Tehnicile de realizare a unei suprafețe superhidrofobe se pot împărți în două categorii: producerea unei suprafețe cu rugozitate controlată, la nivel micro și nano, dintr-un material cu energie superficială mică sau modificarea unei suprafețe cu asperități folosind un material cu energie superficială redusă<sup>12</sup>.

Diferite metode inteligente pentru crearea de suprafețe rugoase (cu protuberanțe sau cu cavități) care imită suprafețele superhidrofobe naturale au fost raportate: separarea în faze a amestecurilor, depunere electrochimică, cristalizarea controlată, depunerea chimică din faza de vapori, reacția chimică umedă, prelucrări de tip sol-gel, litografie, depunere selectivă folosind un sablon („templating”), agregarea (asamblarea) nanoparticulelor<sup>12,13</sup>. Controlul precis al morfologiei suprafeței implică proceduri cu costuri ridicate care le limitează aplicabilitatea industrială la scară largă. Din metodele menționate mai sus, agregarea nanoparticulelor este cea care în principiu implică costuri mai reduse și prezintă premisele unei aplicabilități pe suprafețe extinse. Acoperirile cu materiale nanocompozite pentru modificarea modului de udare a suprafețelor sunt frecvent utilizate în literatura de specialitate recentă. Este cunoscut faptul că coloizii cu distribuție dimensională uniformă pot interacționa prin forțe van der Waals pentru a genera structuri ordonate (cristale coloidale). Funcționalizarea nanoparticulelor poate adăuga și alte tipuri de interacțiuni. În plus, folosirea particulelor de dimensiuni diferite (în domeniul nano și în domeniul micrometric) poate conduce la obținerea rugozității ierarhice<sup>14, 15</sup>. Compozitele nanoparticule – polimer sintetizate pentru astfel de aplicații descrise în literatura de specialitate<sup>16, 17, 18</sup> implică de obicei folosirea unor concentrații mari de nanoparticule pentru a obține efectul SH dorit, ceea ce conduce la acoperiri cu aderență scăzută la substrat. Nanoparticulele utilizate sunt scumpe, limitând astfel aplicațiile la scară mare: silice modificată pe suprafața, bioxid de titan, particule pe baza de PTFE. În majoritatea cazurilor, rugozitatea de suprafață nu este suficientă pentru a produce efectul SH în mod reproductibil.

Deși nanoparticulele de oxid de fier prezintă avantajul că se pot organiza prin interacțiuni magnetice, relativ puține studii recente se referă la nanocompozite magnetita/polimer<sup>19, 20, 21</sup>. Cele trei studii menționate folosesc particule magnetice comerciale. Date privind demonstrarea de principiu a organizării favorabile a particulelor de oxid de fier în câmp magnetic pentru generarea unei suprafețe cu hidrofobitate temporară ridicată au fost de asemenea publicate recent<sup>22</sup>. Nanoparticulele au fost sintetizate prin coprecipitare în prezența unui agent de suprafață hidrofob.

#### Metode de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier

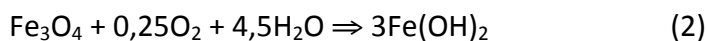
Sinteza nanosferelor magnetice cu diametru și formă controlată constituie o problemă științifică și tehnologică relativ complicată și de actualitate. Metodele fizice, ca litografia cu flux electronic și depunerea din fază gazoasă sânt procedee complicate și nu produc particule cu dimensiune uniformă în domeniul nanometric<sup>23</sup>.

Metodele chimice umede, pe de altă parte, sânt mult mai simple și oferă posibilitatea optimizării eficiente a distribuției dimensionale, compoziționale și geometrice a produsului<sup>24</sup>. Oxizii de fier ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sau  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se pot sintetiza prin coprecipitarea în mediu bazic a soluțiilor apoase de săruri  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ . Controlarea dimensiunii, geometriei și compoziției se face prin alegerea naturii sării utilizate (cloruri, sulfați, nitrați, perclorați), a raportului molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , a pH-ului și a tăriei ionice. De exemplu, prin

adaugarea unei baze la un amestec de cloruri  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  cu raportul molar 1:2, se formează un precipitat negru de magnetită, conform reacției:



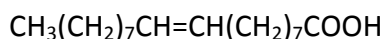
Conform termodinamicii acestei reacții precipitarea completă a magnetitei ar trebui să aibă loc în domeniul de pH de la 9 la 14, cu păstrarea constantă a raportului molar  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  la valoarea 2:1 și în condiții de reacție neoxidante, în absența oxigenului. În prezența oxigenului  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se oxidează conform reacției:



Această reacție ar influența negativ proprietățile fizice și chimice ale nanoparticulelor magnetice. Pentru a preveni oxidarea în aer și aglomerarea lor, nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  produse prin reacția (1) sânt de obicei acoperite cu molecule organice sau anorganice în timpul procesului de precipitare. Reacția se conduce în absența oxigenului, în atmosferă de azot, ceea ce ajută la optimizarea cineticii procesului în strânsă corelație cu viteza de oxidare a ionilor de fier. Barbotarea azotului gazos în mediul de reacție contribuie de asemenea la micșorarea dimensiunilor particulelor formate, comparativ cu metodele în care reacția se desfășoară în prezența oxigenului.

Geneza particulelor în condiții optime de sinteză are loc prin formarea dintr-o soluție suprasaturată a unor nuclee cristaline foarte mici, urmată de creșterea acestora. Procesul de creștere este controlat de transportul de masă și de echilibrul superficial al adaugării și dispariției (dizolvării) unităților structurale individuale (atomi, ioni, molecule). Forța motoare a dizolvării crește proporțional cu micșorarea dimensiunii particulelor. Astfel, dintr-o populație de particule cu dimensiuni moderat variabile, particulele mari vor crește pe seama dizolvării particulelor mici (maturare cristalină Ostwald). Un alt mecanism posibil pentru creșterea cristalelor a fost descoperit în experimente recente. Particulele de oxid de fier cu dimensiuni de câțiva nanometri se pot asocia în condiții hidrotermice printr-un mecanism numit agregare orientată. În agregatele formate în acest mod planele cristaline ale particulelor asociate pot fi perfect aliniate sau ușor dizlocate în punctele de contact, ceea ce conduce la defecte structurale în cristalele finale. Acizii alchil sulfonici și alchil fosfonici pot fi folosiți pentru stabilizarea dispersiilor coloidale conținând nanoparticule de oxizi de fier. Studii bazate pe entalpia de desorbție au demonstrat că alchil fosfonații și fosfații formează un strat quasi bimolecular ancorat puternic la suprafața nanoparticulelor, fapt ce conduce la obținerea unei dispersii stabile termodinamic.

Acizii: oleic, lauric, dodecilsulfonic, hexadecilsulfonic sau dihexadecilsulfonic pot de asemenea fi folosiți pentru stabilizarea nanoparticulelor în solvenți organici. Ferofluidelor dispersate în hexadecan pot fi stabilizate de agenți de suprafață cu moleculă lungă, ca de exemplu acidul oleic:



care are o catenă constituită din 18 atomi de carbon cu o legătură dublă în poziție cis la mijloc, fapt care dă naștere la o conformație curbată a moleculei. S-a constatat că geometria curbată este necesară pentru o stabilizare eficientă. Din acest motiv acidul stearic, care are catena constituită tot din 18 atomi de carbon, dar fără legătură dublă, nu este un stabilizator bun pentru suspensiile ferofluidelor.

#### Metode de preparare pentru matricea polimerică

Literatura de specialitate menționează în special polimeri sintetici pentru prepararea nanocompozitelor cu proprietăți hidrofobe.

Copolimeri ai acrilatului de butil cu metacrilat de metil și de glicidil au fost sintetizați prin mecanism radicalic în toluen utilizând ca inițiator azodiizobutirnitritul. S-a preparat un compozit prin amestecarea polimerului acrilic cu particule de silice functionalizate cu grupe organo-silanice de dimensiune 50-100 nm. Produsul are proprietăți hidrofobe, cu unghiul de contact în apă mai mare de 150°<sup>25</sup>. Un copolimer stiren-co-butil acrilat-co-butil metacrilat-co-glicidil metacrilat obținut prin polimerizare

radicalica in toluen a fost folosit ca matrice pentru un amestec de nanoparticule de politetrafluoretilena si bioxid de titan pentru a produce acoperiri durabile cu proprietati superhidrofobe<sup>26</sup>. Copolimeri ai acidului acrilic cu acrilati sau metacrilati ai acizilor grasi, in combinatie cu glicoli au fost folositi pentru prepararea unor acoperiri anti-gheata<sup>27</sup>. Nanocompozite obtinute prin polimerizarea in-situ a benzoxazinei fluorurate in prezenta nanoparticulelor de silice a produs un film cu proprietati superhidrofobe<sup>28</sup>. Amestecuri de cauciuc siliconic in hexan si nanoparticule anorganice (negru de fum, bioxid de ceriu sau de titan) s-au folosit pentru prepararea unor acoperiri cu proprietati de neaderare a ghetii<sup>29</sup>. Un material nanocompozit format din nanoparticule de polistiren amestecate in suspensie cu particule de poli(metil metacrilat) a fost depus pe lamele de sticla. Suprafata poroasa produsa prin dizolvarea polistirenului in ciclohexan la 70<sup>0</sup>C are proprietati superhidrofobe<sup>30</sup>.

Polimerii naturali au avantajul ca reprezinta o sursa regenerabila si ca pot fi procurati cu costuri reduse. Pentru folosirea in acoperiri hidrofobe ei trebuie insa in prealabil modificati chimic, asa cum relateaza studii recente din literatura. Modificarea chimică a suprafeței chitinei s-a facut prin legare cu fenilizocianat, anhidrida alchenilsuccinică și izopopenil dimetilbenzil izocianat în vederea îmbunătățirii compatibilizării cu polimeri sintetici hidrofobi<sup>31</sup>. Bionanocompozite pe bază de chitină s-au obtinut prin grefarea policaprolactonei prin polimerizare cu deschiderea ciclului caprolactonei, iar o hidrofobitate mai mare a fost obținută prin iradierea suprafeței cu microunde<sup>32</sup>. Particule hidrofobe de chitosan funcționalizat au fost obtinute prin reacția aldehydelor și derivaților acizilor carboxilici cu grupele aminice ale chitosanului. Unghiuri de contact mai mari de 150<sup>0</sup> se obțin prin inserția lanțurilor alchil pe suprafața particulelor de chitosan<sup>33</sup>. O cale alternativă de hidrofobizare a chitosanului este reacția de alchilare, urmată de reticulare cu dialdehid glucoza<sup>34</sup>. Derivații de silil chitosan denumiți 3,6-O-di-tertbutildimetil silil chitosan au un unghi de contact de 104 până la 130<sup>0</sup><sup>35</sup>.

Nanoparticule de chitosan cu hidrofobitate modificată au fost obținute prin interacțiunea electrostatică dintre grupele aminice protonate ale chitosanului cu anioni încărcăți negativi. Ca anioni s-a folosit heptadecafluor-1 –octansulfonat din anionul surfactant CF<sub>3</sub>(CF<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>Li în soluții apoase de acid acetic<sup>36</sup>. Proprietățile de umectare a suprafețelor sunt determinate de numărul de fluor anioni pe unitatea structurala a chitosanului.

#### Metode de preparare si caracterizare a acoperirilor compozite

Suprafetele hidrofobe naturale au o rugozitate ierarhica si o morfologie complexa la nivel micro si nano. Literatura de specialitate indica o varietate de metode biomimetice pentru obtinerea caracterului superhidrofob pe cale sintetica. Principalele metode de acoperire utilizate sunt prezentate in Tabelul 1.

Metoda	Substrat	Caracteristici		Ref
Metoda chimica umeda	Suport (wafer) de Si, Cu, Zn, Ti, Al, otel;	Metoda simpla de formare a suprafetelor hidrohobe, cu control asupra dimensiunii, formei materialelor depuse;	Avantaje similare: economie de timp, up-scalable; pot genera rezultate impresionante; flexibile, simple, aplicabile pe orice obiect de forme si dimensiuni diferite.	37
Reacția hidrotermală	Suport de Si, Zn, Ti	Metoda “bottom-up” eficienta de fabricare a suprafetelor superhidrofobe biomimetice cu diferite morfologii si tipare;		12
Metoda depunerii	Suport de Si, Cu,	Metoda versatila de preparare a suprafetelor		

electrochimice	otel;	hidrofobe cu control asupra vitezei de depunere;	
„Auto-asamblarea”	Sticla, Suport de Si	Metode simple si ieftine de obtinere a suprafetelor hidrofobe atent controlabile in multistraturi;	38
„Strat- cu -strat”			
Gravura cu plasma	Sticla, Suport de Si, polimeri;	Metoda de generare in plasma a substantelor reactive capabile sa atace chimic straturile de pe suprafata suporturilor, transferul substantelor reactive spre suprafata de gravat; absorbtia si atacul suprafetelor, urmat de reactiile cu materialul de pe suprafata; desorbtiia si difuzia in mediul gazos;  Dificultatea acestei tehnologii consta in generarea produsilor volatili dupa reactia la suprafata. Selectivitatea gravurii se modifica odata cu gradul de dilutie, ajustandu-se in functie de necesitati.	39
Litografie	Suporturi plate de Si, sticla, PET	Metoda bine stabilita de depunere;  Tipuri: foto/nano-litografierea, raze X, coloidala, cu fascicul de electroni;	40
Depunerea chimică din vapori (“Chemical Vapour Deposition”, CVD)	Bumbac, nanotuburi de carbon;	Metoda eficienta, bazata pe reactii chimice, intre un compus volatil al materialului care se depune si alte gaze, pe un suport corespunzator; utilizare frecventa; dezavantaje: cost ridicat al precursorilor, dificultatea dirijarii reactantilor catre substrat;	9
„Sol-gel”	Bumbac, Suport de Si	Metoda compatibila cu sticla, utilizata in special pentru suprafetele transparente;	41
Reactii de polimerizare	Bumbac, Suport de Si, polimeri, nanotuburi de carbon	Utilizata in special datorita posibilitatii de schimbare a energiei libere si morfologiei de suprafata;	5
Electro-spray	Sticla, Bumbac, Suport de Si, polimeri, nanotuburi de carbon, polimeri	Metoda similara electrospinning-ului de depunere sub forme diferite (de la sfere la fibre);	42
Suport predefinit „templates”	Sticla, polimeri, suport Ti, hartie,	Etape multiple de parcurs; posibilitate de formare a unei suprafete model regulate;	7

Sablarea	suporturi naturale;		
Depunerea prin electrospinning	Sticla, PVC, PET, suport Ti, Si	Metoda de depunere uniforma sub forma de fibre cu control al rugozitatii la scara micro/nano;	43, 44

Caracterizarea straturilor depuse prin tehnicile enumerate in Tabelul 1 poate fi realizata folosind tehnici de microscopie de forța atomică (AFM), microscopie electronică de baleiaj (SEM), măsurători de unghi de contact, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR ), spectroscopie UV-VIS și spectroscopie de fotoelectroni X (XPS). Tehnica AFM se realizeaza cu scopul de a masura forta de adeziune dintre materialul depus si suprafata de depus si de a obtine de informații de înaltă rezoluție despre topografia și rugozitatea probelor; tehnica SEM pentru obținerea de informații despre structura probelor iar măsurătorile de unghi de contact pentru determinarea capacității de udare a suprafețelor.

Kulinich si al.<sup>45</sup> masoara rezistenta de adeziune pe suprafata de gheata creata artificial pe baza de polimeri fluorurati cu unghiuri de contact diferite si histereze de udare, aratand ca aceasta rezistenta nu este corelata cu unghiul de contact al apei, ci depinde in mod direct de histereza de udare asociata cu suprafata de contact intre solid- gheata. Gao si al.<sup>18</sup> au preparat o suprafata superhidrofoba anti-gheata utilizand nanoparticule composite pe baza de polimeri, demonstrand in prima etapa caracteristicile anti-gheata a suprafetei, capabile sa previna formarea ghetii atat la nivel de laborator cat si in mediu. Autorii au aratat ca proprietatile anti-gheata depind nu numai de superhidrofobicitate, dar si de dimensiunea particulelor expuse pe suprafata. Astfel, caracterul de anti-gheata al suprafețelor superhidrofobe este determinat de o serie de factori: temperatura, suprafata de contact reala, chimia suprafeței, rugozitatea si conditiile hidrodinamice. Literatura de specialitate denota ca si metoda eficienta si simpla de utilizat electro-sprayierea (depunerea prin pulverizare) ca consta in principiu in dezintegrarea matricei lichide in picaturi foarte fine sub actiunea unui curent puternic de gaz inert pe o suprafata care poate avea diferite configuratii. Avantajele metodei sunt prezentate astfel: aderența foarte buna la substrat, rezistența mecanică ridicată ca urmare a dispersiei uniforme și structurii fine a materialului compozit, pret de cost mai scăzut, stabilitate dimensională sub actiunea fortei de compresiune mult mai buna.

#### Concluzii

In urma studierii literaturii curente in domeniu s-a stabilit urmatoarea strategie de sinteza a materialului compozit:

- Particulele de oxid de fier vor fi produse prin coprecipitare, urmata de functionalizare cu agenti de suprafata hidrofobi
- Matricea polimerica va consta in copolimeri acrilici sau chitosan grefat cu monomeri acrilici, ulterior reticulat
- Depunerea se va face prin pulverizare
- Rugozitatea suprafeței va fi generata prin aglomerarea particulelor magnetice

Director proiect,  
Dr. ing. Doina Hritcu

## Bibliografie

---

- <sup>1</sup> Wagner T, Neinhuis C, Barthlott W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures, *Acta Zool* 77 (1996), 213–25;
- <sup>2</sup> Feng XJ, Jiang L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces, *Adv Mater* 18 (2006), 3063–78;
- <sup>3</sup> Gao XF, Jiang L. Water-repellent legs of water striders, *Nature*; 432 (2004), 7013–36;
- <sup>4</sup> Gao HJ, Wang X, Yao HM, Gorb S, Arzt E. Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos, *Mech Mater* 37 (2005), 275–85;
- <sup>5</sup> Zhiguang Guo, Weimin Liu, Bao-Lian Su, Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional, *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011), 335–355;
- <sup>6</sup> Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces, *Ann Bot* 79 (1997), 667–77;
- <sup>7</sup> Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011), 80–105;
- <sup>8</sup> Shu-Hau Hsu, Karran Woan, Wolfgang Sigmund, Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity, *Materials Science and Engineering R* 72 (2011), 189–201;
- <sup>9</sup> E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 402 (2013) 1–18;
- <sup>10</sup> S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8153–8157;
- <sup>11</sup> K. K. Varanasi, T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu, and N. Bhate, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces, *Applied Physics Letters* 97(2010), 234102-1-234102-3;
- <sup>12</sup> Minglin Ma, Randal M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11 (2006), 193–202;
- <sup>13</sup> P. Roach, N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter* 4 (2008), 224-240;
- <sup>14</sup> N. Gao and Y. Yan, Characterisation of surface wettability based on nanoparticles, *Nanoscale* 4 (2012), 2202-2218;
- <sup>15</sup> S. Yang, X. Jin, K. Liu, L. Jiang, Nanoparticles assembly-induced special wettability for bio-inspired materials, *Particuology*, 11 (2013), 361-370;
- <sup>16</sup> Di Gao, Andrew K. Jones, Vinod K. Sikka, Anti-icing superhydrophobic coatings, Patent number US-0314575A1, 2010;
- <sup>17</sup> I.S. Bayer, A. Steele, P.J. Martoran, E. Loth, Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions, *Applied Surface Science* 257 (2010) 823–826;
- <sup>18</sup> L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, Di Gao, Anti-Icing Superhydrophobic Coatings, *Langmuir* 2009, 25(21), 12444–12448.
- <sup>19</sup> M. K. Sharma, S. Roy, K. C. Khilarb, Development and characterization of poly ethyl metha acrylate–iron oxide(III) based hydrophobic liquid nanocomposite films, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 346 (2009) 123–129;
- <sup>20</sup> X. Ding, S. Zhou, G. Gu, L. Wu, Facile fabrication of superhydrophobic polysiloxane/magnetite nanocomposite coatings with electromagnetic shielding property, *JCT Research Publisher: American Coatings Association*, vol. 8, nr. 6 (2011), 272486046;
- <sup>21</sup> L.D. Zhang, W.L. Liu, W.H. Xu, J.S. Yao, L. Zhao, X.Q. Wang, Y.Z. Wu, Synthesis and characterization of superhydrophobic and superparamagnetic film based on maghemite–polystyrene composite nanoparticles, *Applied Surface Science* 259 (2012) 719–725;



- 
- <sup>22</sup> J. Fang , H. Wang , Y. Xue , X. Wang and T. Lin, Magnet-Induced Temporary Superhydrophobic Coatings from One-Pot Synthesized Hydrophobic Magnetic Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, nr. 5, (2010), 1449–1455;
- <sup>23</sup> S. Stolnik, L. Illum, S.S. Davis: Long circulating microparticulate drug carriers, *Adv. Drug Del. Rev.* 16 (1995), 195-214
- <sup>24</sup> A. K. Gupta, S. Wells: Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization and cytotoxicity studies, *IEEE Trans Nanobiosci* 3(1) (2004), 66-73
- <sup>25</sup> Di Gao, Andrew K. Jones, Vinod K. Sikka, Anti-icing superhydrophobic coatings, Patent number US-0314575A1, 2010;
- <sup>26</sup> Di Gao, L. Cao, Durable superhydrophobic coatings, Patent number US-0111656A1, 2011;
- <sup>27</sup> E. C. Nieh, Anti-icing compositions containing thickener blend having polyacrylic acid and copolymer of acrylic acid and hydrophobic vinyl monomer, Patent number US-5118435, 1992;
- <sup>28</sup> A. Raza, Y. Si, B. Ding, J. Yu, G. Sun, Fabrication of superhydrophobic films with robust adhesion and dual pinning state via in situ polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 256–262;
- <sup>29</sup> F. Arianpour, M. Farzaneh, S.A. Kulinich, Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings, *Applied Surface Science* 265 (2013) 546–552;
- <sup>30</sup> I. Bernagozzi, S. Torrenzo, L. Minati, M. Ferrari, A. Chiappini, C. Armellini, L. Toniutti, L. Lunelli, G. Speranza, Synthesis and characterization of PMMA-based superhydrophobic surfaces, *Colloid Polym Sci* (2012) 290:315–322;
- <sup>31</sup> Nair KG, Dufresne A, Belgacem MN, Gandini A (2003) Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* 4(6):1835–1842;
- <sup>32</sup> Feng L, Zhou Z, Dufresne A, Huang J, Wei M, An L (2009) Structure and properties of new thermoforming bionanocomposites based on chitin whisker-graft-polycaprolactone. *J Appl Polym Sci* 112(5):2830–2837;
- <sup>33</sup> Fink K, Hohne S, Spange S, Simon F (2009) Hydrophobically functionalized chitosan particles. *J Adhes Sci Technol* 23(2):297–315;
- <sup>34</sup> Li J, Gong Y, Zhao N, Zhang X (2005) Preparation of N-butyl chitosan and study of its physical and biological properties. *J Appl Polym Sci* 98(3):1016–1024;
- <sup>35</sup> Song W, Gaware VS, Runarsson O V, Masson M, Mano JF (2010) Functionalized superhydrophobic biomimetic chitosan-based films. *Carbohydr Polym* 81(1):140–144;
- <sup>36</sup> N.A. Ivanova A.B. Philipchenko (2012), Superhydrophobic chitosan-based coatings for textile processing. *Appl Surf Sci* 263, 783–787;
- <sup>37</sup> S. Wang, L. Feng, L. Jiang, One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces, *Adv. Mater.* 18 (2006) 767.
- <sup>38</sup> Chen W, McCarthy TJ. Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification. *Macromolecules* 1997;30:78–86.
- <sup>39</sup> Tsougeni K, Papageorgiou D, Tserepi A, Gogolides E. “Smart” polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving, *Lab Chip*.10:462-9.
- <sup>40</sup> Kwon Y, Patankar N, Choi J, Lee J. Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity. *Langmuir* 2009;25:6129–36.
- <sup>41</sup> Xiu YH, Xiao F, Hess DW, Wong CP. Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid. *Thin Solid Films* 2009;517:1610–5.
- <sup>42</sup> Mizukoshi T, Matsumoto H, Minagawa M, Tanioka A. Control over wettability of textured surfaces by electrospray deposition. *J Appl Polym Sci* 2007;103:3811–7.
- <sup>43</sup> Ding B, Ogawa T, Kim J, Fujimoto K, Shiratori S. Fabrication of a superhydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning. *Thin Solid Films* 2008;516:2495–501.
- <sup>44</sup> Xianfeng Wang, Bin Ding, Jianyong Yu, Moran Wang, Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials, *Nano Today* (2011) 6, 510–530.
- <sup>45</sup> S.A. Kulinich, M. Farzaneh, How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir* 25 (2009) 8854.