

Dr Konrad Terpiłowski
Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej,
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie

Załącznik 2a do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat
w języku polskim

1. Imię i nazwisko: Konrad Terpilowski

Adres Służbowy: Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej,
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
tel. 081-537-56-39, fax: 081-445-46-11
e-mail: terpil@poczta.umcs.lublin.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- 2003** Tytuł zawodowy magistra chemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
Tytuł pracy magisterskiej: *Statystyczna analiza in situ węglanu wapnia.*
Promotor: Prof. dr hab. Lucyna Hołysz
- 2010** Stopień naukowy doktora nauk chemicznych
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
Tytuł pracy doktorskiej: *Wpływ topografii i genezy powierzchni oraz wilgotności atmosfery na histerezę kąta zwilżania i swobodną energię powierzchniową.*
Promotor Prof. dr hab. Emilian Chibowski
- 2009-2010** Studia podyplomowe – Public Relations w badaniach naukowych
Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie.
Tytuł pracy dyplomowej: *Promocja grupy badawczej jako element public relations w badaniach naukowych.*
- 2010-2011** Studia podyplomowe – Menadżer projektów badawczych
Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie.
Tytuł pracy dyplomowej: *Zwiększenie konkurencyjności spółki spin-off NN poprzez rozbudowę bazy laboratoryjnej.*
- 2012-2013** Studia podyplomowe – Kształcenie kadry akademickiej do roli wykładowcy przedmiotu „Ochrona własności intelektualnej”,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o przebiegu pracy naukowej

- 2004 - 2012** asystent naukowo-dydaktyczny, Zakład Zjawisk Międzyfazowych,
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
- od X. 2012 do** adiunkt naukowo-dydaktyczny, Zakład Zjawisk Międzyfazowych,
chwili obecnej Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789):

4. A. tytuł osiągnięcia naukowego

Problemy przy wyznaczaniu kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu plazmy

4. B. publikacje składające się na osiągnięcie naukowe

Podstawę postępowania naukowego stanowi cykl 15 pełnotekstowych artykułów [H1-H15] opublikowanych w latach 2011-2018. Komentarz do tych publikacji umieszczony w autoreferacie stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych, będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej, nie jest on jednak pełnym omówieniem uzyskanych wyników.

[H1] I. Ya. Sulym, M.V. Borysenko, O.V. Goncharuk, **K. Terpilowski**, D. Sternik, E. Chibowski, V.M. Gun'ko, 2011, Structural and hydrophobic-hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS, *Applied Surface Science*, 258, 270-277.

IF₂₀₁₁=2,103, IF₂₀₁₇=4,439, IF₅=3,781, MNiSW=35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań. Wykonałem także pomiary kątów zwilżania i oszacowałem swobodną energię powierzchniową (tab. 3, rys. 7). Zinterpretowałem także wyniki badań uzyskane z mikroskopii AFM (rys.5). Brałem udział w przygotowaniu wstępnej oraz końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

[H2] L. Hołysz, **K. Terpilowski**, V.I. Zarko*, E. Chibowski, 2013, Superhydrophobic polystyrene layers filled with silica on glass, *Surface Innovations*, 1, 52-59.

IF₂₀₁₃= brak, IF₂₀₁₇=1,146, IF₅=1,551, MNiSW=25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu powierzchni do badań zwilżalności oraz pomiarze kątów zwilżania wody (rys. 1,2). Brałem udział w szacowaniu wartości swobodnej energii powierzchniowej (tab. 2, rys. 5) oraz interpretacji wyników uzyskanych z mikroskopii optycznej oraz profilometrii (tab. 1, rys. 3,4). Mój udział procentowy szacuję na 60%.

[H3] **K. Terpiłowski**, D. Rymuszka, O. V. Goncharuk, I. Ya. Sulym, V. M. Gun'ko, 2015, Wettability of modified silica layers deposited on glass support activated by plasma, *Applied Surface Science*, 353, 843-850.

IF₂₀₁₅= 3,150, IF₂₀₁₇=4,439, IF₅=3,743 MNiSW=35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, udziale w otrzymaniu pokryć superhydrofobowych oraz doborze technik laboratoryjnych użytych podczas badań opisywanych materiałów, wykonaniu doświadczeń polegających na pomiarze kątów zwilżania wody oraz obliczeniu swobodnej energii powierzchniowej i obróbce wyników uzyskanych z profilometrii optycznej, których wyniki zamieszczone zostały na rys. 3-10, interpretacji wyników badań zwilżalności i topografii, napisaniu wstępnej wersji rozdziałów manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

[H4] **K. Terpiłowski**, M. Wiśniewska, V. I. Zarko, 2015, Influence of solution pH, supporting electrolyte presence and solid content on the stability of aqueous nanosilica suspension, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 71-76.

IF₂₀₁₅= 4,179, IF₂₀₁₇=4,841, IF₅=4,231, MNiSW=35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w zaplanowaniu badań oraz wykonaniu i interpretacji badań stabilności suspensji krzemionkowych. Wyniki badań stabilności zostały zaprezentowane na rys. 2 do 4 natomiast wartość współczynnika stabilności TSI zaprezentowano na rys. 6-8. Interpretacja uzyskanych wyników znajduje się natomiast na rys. 8. Brałem udział w napisaniu wstępnej i końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H5] **K. Terpiłowski**, D. Rymuszka, 2016, Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma, *Glass Physics and Chemistry*, 42, 535-541.

IF₂₀₁₆=0,538, IF₂₀₁₇=0,699, IF₅=0,655, MNiSW=20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu doświadczeń znajdujących się w pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na aktywacji powierzchni różnymi rodzajami plazmy, udziale w analizie wyników uzyskanych z profilometru optycznego i XPS, których wyniki zamieszczone zostały na rys. 1-6 oraz tab. 1-3, interpretacji wyników badań. Wykonałem badania kinetyk rozpywania wody po powierzchni szkła. Brałem udział w napisaniu wstępnej i końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 85%.

[H6] **K. Terpilowski**, A.E. Wiącek, M. Jurak, 2017, Influence of nitrogen plasma treatment on the wettability of polyetheretherketone and deposited chitosan layers, *Advances in Polymer Technology*, DOI: 10.1002/adv.21813.

IF₂₀₁₆=1,074, IF₂₀₁₇=2,073, IF₅=1,507, MNiSW=20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentalnej (aktywacja powierzchni plazmą, pomiary kątów zwilżania, interpretacja wyników badań uzyskanych z przedstawionych w pracy technik laboratoryjnych). Wykonane przeze mnie badania znajdują się na rys. 1-11 oraz tab. 1-5. Wstępna wersja manuskryptu powstała przy udziale współautorów, natomiast sam przygotowałem wersję ostateczną. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H7] **K. Terpilowski**, 2017, Apparent surface free energy of polymer/paper composite material treated by air plasma, *International Journal of Polymer Science*, Numer artykułu 9023197.

IF₂₀₁₇=1,718, IF₅=1,728, MNiSW=25

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%.

[H8] **K. Terpilowski**, D. Rymuszka, L. Hołysz, M. Ilnicki, 2017, Surface properties of metal alloys used in aviation after plasma treatment, *Surface and Interface Analysis*, 49, 647–653.

IF₂₀₁₇=1,263, IF₅=1,062, MNiSW=15

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu zaprezentowanych w pracy badań. Wykonałem aktywację powierzchni plazmą oraz brałem udział w pomiarze kątów zwilżania. Przeprowadziłem obliczenia swobodnej energii powierzchniowej oraz zinterpretowałem wyniki badań uzyskane z pozostałych zaprezentowanych w pracy technik badawczych. Wyniki badań, które wykonałem, znajdują się na rys. 1-4 oraz w tab. 2-3. Wstępna wersja manuskryptu została opracowana przy udziale współautorów, natomiast końcową przygotowałem sam. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H9] **K. Terpilowski**, M. Tomczyńska-Mleko, K. Nishinari, S. Mleko, 2017, Surface properties of ion-induced whey protein gels deposited on cold plasma treated support, *Food Hydrocolloids*, 71, 17–25.

IF₂₀₁₇=5,089, IF₅=5,501, MNiSW=45

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na pomiarze kątów zwilżania cieczy próbnych oraz szacowaniu wartości swobodnej energii powierzchniowej (tab. 3,4,6,7), a także na interpretacji wyników badań uzyskanych w profilometrii optycznej (tab. 2,5 oraz rys. 5). Brałem także udział w przygotowaniu wstępnej i końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 85%.

[H10] **K. Terpiłowski**, O. Goncharuk, 2018, Hydrophobic properties of hexamethyldisilazane modified nanostructured silica films on glass: effect of plasma pre-treatment of glass and polycondensation features, *Materials Research Express*, 5, 016409.

IF₂₀₁₇=1,151, IF₅=1,071, MNiSW=20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu polegającego na osadzaniu warstewek o określonych hydrofobowych właściwościach, otrzymanych ze zmodyfikowanych krzemionek, zsyntezowanych przez współautorkę pracy na nieaktywowanych i aktywowanych plazmą podłożach. Opracowane przeze mnie wyniki znajdują się na rys. 2-5 oraz w tab. 2-3. Brałem także udział w opracowaniu wstępnej i końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H11] **K. Terpiłowski**, O. Goncharuk, V. M. Gun'ko, 2018, Macro and micro wettability of hydrophobic siloxane films with hierarchical surface roughness, *Smart Materials and Structures* 27, 075002.

IF₂₀₁₇=2,963, IF₅=3,392, MNiSW=40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu polegającego na osadzaniu warstewek funkcyjnych o określonych hydrofobowych właściwościach, otrzymanych ze zmodyfikowanych krzemionek, zsyntezowanych przez współautorkę pracy na nieaktywowanych i aktywowanych plazmą podłożach. Opracowane przeze mnie wyniki znajdują się na rys. 1-7 oraz w tab. 1-2. Brałem także udział w opracowaniu wstępnej i końcowej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H12] **K. Terpiłowski**, 2015, Influence of the ambient temperature on water and diiodomethane contact angle with quartz surface, *Annales UMCS, Sectio AA, The 70th Birthday of Professor Bronisław Jańczuk*, LXX, 125–136.

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%.

[H13] **K. Terpilowski**, 2015, Surface free energy of superhydrophobic materials obtained by deposition of polymeric particles on glass, *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Wiley, 2, 379-395.

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%.

[H14] **K. Terpilowski**, 2017, Most modern techniques of superhydrophobic surface design and methods of its characterization, *Superhydrophobic Surfaces and Coatings: Investigations and Insights*, Nova Science Publishers, 45-68.

Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałem i zredagowałem artykuł. Mój udział procentowy wynosi 100%.

[H15] **K. Terpilowski**, D. Rymuszka, O. Goncharuk, L. Yakovenko, 2018, Equilibrium contact angle and determination of apparent surface free energy using hysteresis approach on rough surface, *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Wiley, 3, 331-348.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu koncepcji badań oraz udziale w osadzaniu materiałów krzemionkowych zsyntezowanych przez współautorów na podłożach stałych. Ponadto uczestniczyłem w pomiarach kątów zwilżania. Wykonałem interpretację wszystkich wyników badań oraz przygotowałem wstępny i ostateczny tekst manuskryptu. Uzyskane przeze mnie wyniki znajdują się na rys. 14.4 -14.9. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

W skład monotematycznego cyklu wchodzi 15 prac, wśród których można wyróżnić: 12 artykułów naukowych, w tym 2 monoautorskie oraz 3 rozdziały w książkach, z czego 2 monoautorskie.

Sumaryczny impact factor publikacji wg listy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem opublikowania wynosi **24,227**, a uwzględniając $IF_{2017}=29,943$ lub $IF_5 = 28,166$. MNiSW=315.

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **9**

Liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy Web of Science (WoS), **513**

* V.I Zarko – nie żyje

4. C. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z najważniejszych wielkości opisujących właściwości ciał stałych. Określa ona odmienny stan energetyczny warstwy wierzchniej ciała stałego. Dokładne szacowanie wartości swobodnej energii powierzchniowej jest bardzo ważne w wielu dziedzinach przemysłu. Wspomnieć tu należy o pokrywaniu ciał stałych wszelkiego typu warstewkami ochronnymi, malowaniu, pasywacji oraz chociażby sklejanii różnego typu powierzchni. Zmiana właściwości wierzchniej warstwy ciał stałych prowadzona jest przez zwiększenie szorstkości czy adsorpcję różnego rodzaju czynników zmieniających właściwości powierzchniowe. Swobodna energia powierzchniowa obliczana jest z kątów zwilżania cieczy próbnych zmierzonych na ciele stałym. Zależność pomiędzy kątem zwilżania a swobodną energią powierzchniową została podana przez Younga [1]. Uzależnił on wartość energii powierzchniowej od kąta zwilżania cieczy próbnej, napięcia powierzchniowego tej cieczy oraz energii międzyfazowej pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego. Z opisanych parametrów tylko dwa są możliwe do zmierzenia eksperymentalnie, tj. napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania. Ponadto kąt zwilżania powinien być mierzony w warunkach równowagi pomiędzy kropelką ustawioną na powierzchni, a atmosferą panującą w komorze pomiarowej. Warunki takie nie są możliwe do osiągnięcia eksperymentalnie, ponieważ przetrzymując kropelkę cieczy w komorze aparatu do pomiaru kątów, uzyskamy układ równowagowy pomiędzy kropelką a atmosferą, ale także pomiędzy kropelką, a filmem cieczy zaadsorbowanym na powierzchni. W tym miejscu należy wspomnieć, że ze względu na rozwój możliwości technicznych aparatury służącej do pomiarów kątów zwilżania i coraz lepszej obserwacji punktu trójfazowego kontaktu, właściwy sposób pomiaru kątów zwilżania jest stale dyskutowany w literaturze [2-5]. W celu obliczenia swobodnej energii powierzchniowej stosowane są podejścia teoretyczne. Najpopularniejszymi podejściami z praktycznego punktu widzenia są te zaproponowane przez van Ossa, Gooda, Chaudhurego [6-8], Owensa i Wendta [9] oraz oparte na równaniu stanu podane przez Newmanna [10-13]. W związku z problemami pomiaru kątów zwilżania w sposób zaproponowany przez Younga [1] w literaturze naukowej często spotykany jest termin swobodna energia powierzchniowa. Należy pamiętać, że obliczona wartość energii zależna jest od rodzaju cieczy, której kąty zwilżania były mierzone, oraz podejścia zastosowanego do jej obliczania [13]. Coraz częściej w literaturze naukowej można znaleźć doniesienia na temat obliczania swobodnej energii powierzchniowej stosując podejście oparte

na histerezie kątów zwilżania. Podejście to zostało opracowane przez Chibowskiego [14-16] i jest wykorzystywane do obliczania wartości swobodnej energii powierzchniowej niezależnie od charakteru powierzchni, czyli jej właściwości hydrofilowych [17-18], hydrofobowych [19] oraz nawet superhydrofobowych [20-21]. Dowodem na wzrost znaczenia tego podejścia w nauce jest to, że publikacja, w której przedstawiono uzasadnienie teoretyczne tej metody [15] jest cytowana 154 razy według bazy Web of Science. W nauce stale toczy się dyskusja na temat znaczenia i ograniczeń podejść do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej [22-25]. W ostatnich latach poddawana pod dyskusję jest także metodyka pomiarów kąta zwilżania oraz nazewnictwo stosowane w pracach naukowych [4, 26-29]. Na podstawie doniesień trudno jest ustalić jakąś tendencję dominującą. Terminologią dotyczącą opisu zwilżalności zajmowali się Marmur i współpr. [25]. W pracy zastosowano usystematyzowane przez nich nazewnictwo. Przyjmuje się zazwyczaj, że makroskopowy kąt zwilżania nazywany będzie kątem wstępującym, natomiast ten mierzony po zmniejszeniu objętości cieczy lub też powstały w wyniku nachylenia powierzchni, na której ustawiono kropelkę, nazywany będzie cofającym. Natomiast w odniesieniu do obliczonej na podstawie tych kątów zwilżania energii pozornej, stosowany będzie termin swobodna (ang. *apparent*) energia powierzchniowa. Jak wspomniano wcześniej kąt zwilżania w rozumieniu teorii Younga [1] dotyczy idealnie płaskich powierzchni i jest praktycznie niemożliwy do zmierzenia na większości powierzchni z powodu ich heterogeniczności oraz konieczności zapewnienia specyficznych warunków podczas wykonywania eksperymentów. Zagadnieniem pomiaru równowagowego kąta zwilżania zajmował się Marmur [30]. W proponowanym sposobie pomiaru uwzględnił szereg parametrów wpływających na wartości kątów zwilżania, jednakże zaproponowana procedura jest na tyle skomplikowana, że nie nadaje się do zastosowania w prosty sposób w laboratorium. Inną, lepiej dającą się zastosować w warunkach laboratoryjnych, teorię pozwalającą obliczyć kąt równowagowy z kąta wstępującego i cofającego zaproponował Tadmor [31-35]. Na powierzchniach rzeczywistych widziany w aparaturze do pomiaru kąt zwilżania jest uśrednieniem, ponieważ gdy obserwujemy kropelkę od góry, to wzdłuż linii trójfazowego kontaktu kąt ten może przyjmować różne wartości. Spowodowane jest to przyczynami zarówno topograficznymi, jak i energetycznymi. W teorii Tadmora zostało przyjęte, że wstępujący kąt zwilżania jest największym możliwym kątem na danej powierzchni, natomiast cofający jest minimalnym kątem zwilżania na tej powierzchni. Natomiast wartość równowagowego kąta

zwilżania musi leżeć pomiędzy nimi. Wiążąc energię liniową¹ (wzdłuż linii trójfazowego kontaktu, złożoną z lokalnych energii międzyfazowych) z różnymi wartościami kątów zwilżania na tej samej powierzchni i zakładając, że heterogeniczności na danej powierzchni mają podobną naturę, Tadmor zaproponował następujące równania [31]:

$$\theta_0 = \arccos\left(\frac{\Gamma_a \cos\theta_a + \Gamma_r \cos\theta_r}{\Gamma_a + \Gamma_r}\right),$$

gdzie

$$\Gamma_a \equiv \left(\frac{\sin^3 \theta_a}{(2 - 3\cos\theta_a + \cos^3 \theta_a)}\right)^{1/3},$$

oraz

$$\Gamma_r \equiv \left(\frac{\sin^3 \theta_r}{(2 - 3\cos\theta_r + \cos^3 \theta_r)}\right)^{1/3},$$

gdzie: θ_0 to kąt równowagowy, θ_a to kąt wstępujący, θ_r to kąt cofający, Γ_a to współczynnik dotyczący kąta wstępującego [H 12], Γ_r to współczynnik dotyczący kąta cofającego.

Równowagowy kąt zwilżania Tadmora leży pomiędzy wstępującym, a cofającym kątem zwilżania, nie jest jednak średnią wartością pomiędzy nimi. Różnica pomiędzy wstępującym i równowagowym kątem jest tym większa, im większa jest wartość histerezy kątów zwilżania. Obliczanie kąta zwilżania na podstawie tej teorii nie jest tożsame z fizycznym pomiarem równowagowego kąta zwilżania opisanego w pracy Younga [1]. Należy je zaś uznać za pewne przybliżenie pozwalające zbliżyć się do wartości kąta zwilżania opisanego przez Younga [1].

Aktywacja powierzchni ciał stałych plazmą jest cenną metodą, pozwalającą na zmianę właściwości powierzchniowych. Zwykle powierzchnie stają się bardziej polarne. Działając plazmą na powierzchnie jesteśmy w stanie je oczyścić [36], odrywając powierzchniowe zanieczyszczenia, lub też wprowadzić nowe ugrupowania funkcyjne, zmieniając ich właściwości na hydrofilowe [37]. Efekt działania plazmy jest uzależniany od wielu parametrów, między innymi od gazu użytego do wytworzenia plazmy [38,39], rodzaju plazmy [38] czy też takich parametrów, jak czas jej działania [40], odległość od źródła plazmy [41] lub moc generatora plazmy [42,43]. Działanie plazmą prowadzi do zmian właściwości warstwy

¹ Termin „energia linowa” został przetłumaczony przez habilitanta z angielskich prac Tadmora [31-35] z oryginalnie użytego „line energy”

powierzchniowej i przynosi bardzo dobre efekty w aspekcie adhezji różnych typów pokryć powierzchni ciał stałych.

Cele badawcze i omówienie najważniejszych wyników badań.

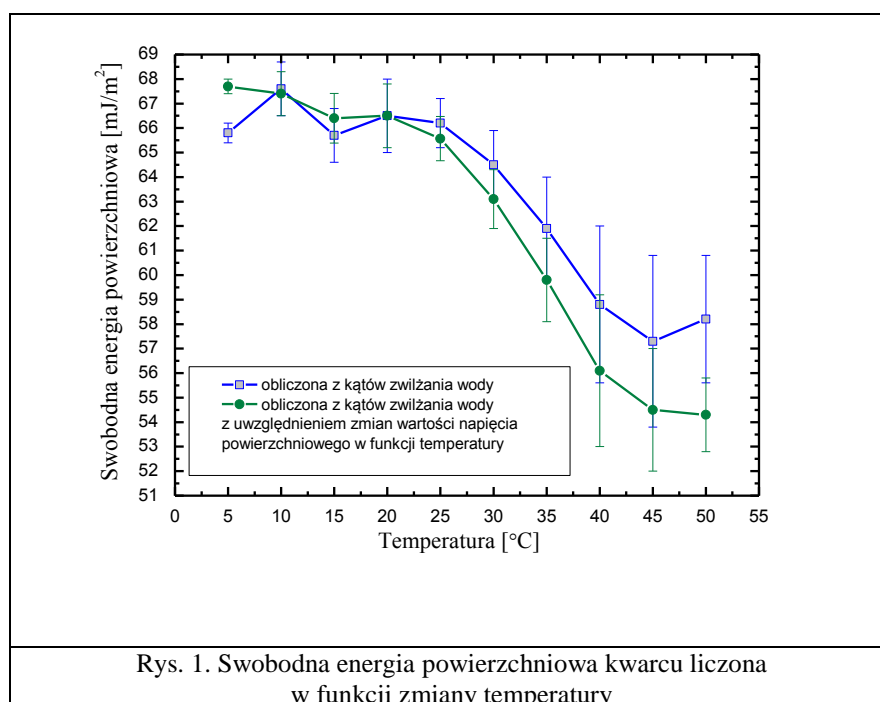
Podczas odbywania stażu naukowego „Staż Sukcesem Naukowca” w firmie El-Press, zetknąłem się z problematyką dokładności przy wyznaczaniu wartości swobodnej energii powierzchniowej. Firma zajmuje się produkcją papierów laminowanych, stosowanych do produkcji różnego rodzaju opakowań. Materiały te są zwykle zadrukowywane techniką offsetową. Wierzchnią warstwą jest zwykle folia poliwęglanowa, do której przykleja się papier z napyłoną warstwą aluminium. Aby na takiej powierzchni była możliwość nadrukowania, swobodna energia powierzchniowa musi być większa niż 38 mJ/m^2 . Na potrzeby tego procesu technolog szacuje swobodną energię powierzchniową z wykorzystaniem testerów otrzymanych na bazie formamidu. Napięcie powierzchniowe testerów regulowane jest przy pomocy dodatku izopropanolu. W przypadku, gdy smuga naniesiona na powierzchnię z testera nie rozplywa się, lub też nie tworzy wyraźnych kropelek, uznaje się, iż swobodna energia powierzchniowa tożsama jest napięciu powierzchniowemu użytego testera. Jest to metoda dość zawodna, szczególnie gdy swobodna energia powierzchniowa otrzymanego materiału znajduje się w pobliżu podanego wcześniej minimum. Stosowanie tej metody prowadzi do dużych strat w materiale, ponieważ zwykle należy je uzupełniać technologicznymi próbami wydruku. Materiały, które mają swobodną energię powierzchniową niższą niż 38 mJ/m^2 , poddaje się aktywacji plazmą w celu zwiększenia energii, co wpływa jednak na finalny koszt opakowania wykonanego z papieru laminowanego. Istotne stało się więc poszukiwanie dokładniejszej metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej.

Celem prowadzonych przez mnie badań było zastosowanie podejścia opartego na histerezie kątów zwilżania oraz równowagowego kąta zwilżania obliczonego z teorii Tadmora do opisu zwilżalności na powierzchniach o zróżnicowanej genezie.

Omówienie najważniejszych wyników badawczych

W opublikowanej wcześniej pracy opisano wpływ wielkości kropli na kąt zwilżania [44], co determinowało we wszystkich opisywanych dalej pracach badawczych użycie $6 \mu\text{l}$ kropli do pomiaru wstępującego kąta zwilżania. W kolejnych pracach [45, 46] zajmowaliśmy się także wpływem wilgotności atmosfery na wartości kątów zwilżania, w związku z czym we wszystkich badaniach dbano o to, aby względna wilgotność utrzymywała się na stałym

poziomie 50% RH. W związku z tym, iż posługiwano się także podejściami pozwalającymi wyznaczyć składowe swobodnej energii powierzchniowej [47], istotne stało się zbadanie, w jaki sposób zaniedbanie zmiany napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury wpływa na wartość swobodnej energii powierzchniowej modelowego, możliwie homogenicznego ciała stałego. Należy pamiętać, że składowe napięcia powierzchniowe, z których najczęściej oblicza się parametry i swobodnej energii powierzchniowej, zostały wyznaczone przez Fowkesa [48] w temperaturze 20°C.

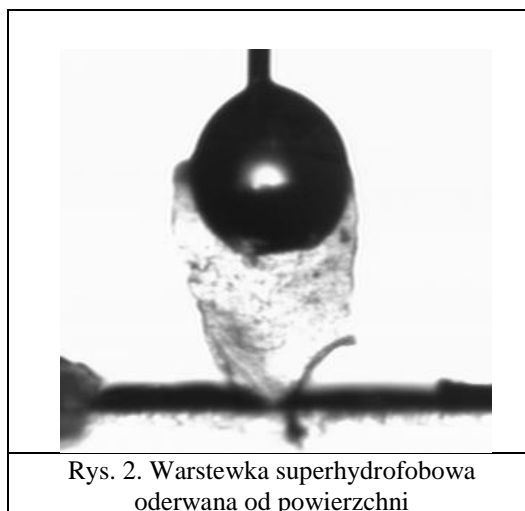


Rys. 1. Swobodna energia powierzchniowa kwarcu liczona w funkcji zmiany temperatury

Do badań wybrano monokryształ kwarcu otrzymany metodą Czochralskiego [49], ponieważ jest to stosunkowo gładki materiał. Z badań przeprowadzonych techniką profilometrii optycznej wynika, że średnia jej szorstkość wynosi tylko 0,8 nm [H12]. Jak widać, w przypadku swobodnej energii powierzchniowej obliczonej z wstępujących i cofających kątów zwilżania z wody z zastosowaniem podejścia opartego na histerezie kąta zwilżania, rozbieżność pomiędzy obliczeniami rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Oczywiście trudno sobie wyobrazić, aby przy obliczaniu energii np. w temp. 50°C stosowano wartości napięcia powierzchniowego wyznaczone dla 20°C. Jednakże w laboratoriach często wykonywane są pomiary bez dbałości o zapewnienie właściwej temperatury cieczy, której kąty są mierzone. Powierzchnie, których zwilżalność jest badana, nie zawsze umieszczone są w termostatowanej komorze. Jak widać na rys. 1. wzrost temperatury już o 5°C prowadzi do zafałszowania

obliczonej wartości swobodnej energii powierzchniowej. Ponadto obserwując odchylenie standardowe widać, że w wyższych temperaturach pomiary stają się coraz mniej precyzyjne.

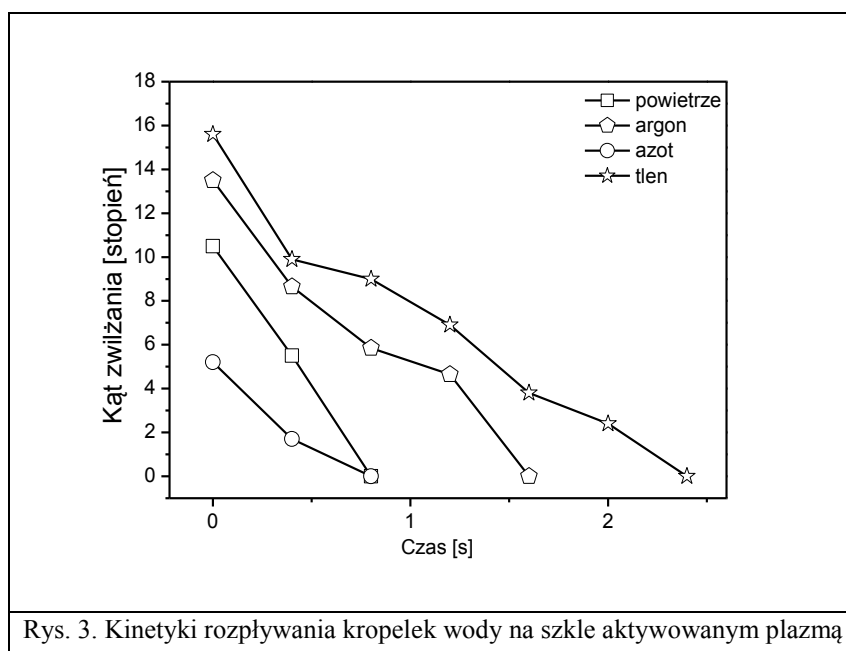
Do dalszych badań zastosowano mikroskopowe płytki szklane (Comex, Wrocław, Polska), które miały zostać aktywowane plazmą przed pokryciem różnego rodzaju funkcyjnymi powłokami. Z wcześniej przeprowadzonych przez nas badań [50, H14] wynika, że adhezja hydrofobowych i superhydrofobowych warstewek do szkła często jest zbyt słaba. Jak widać na rys. 2 udało się osiągnąć pokrycie o właściwościach superhydrofobowych, jednakże warstewka odrywała się podczas próby pomiaru kątów zwilżania.



Rys. 2. Warstewka superhydrofobowa oderwana od powierzchni

Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literatury [H14], plazma jest jedną z najczęściej stosowanych technik, które wspomagają adhezję różnych warstewek do podłoży stałych. Wydawać by się mogło, że działanie plazmy na szkło, jako jednego z podstawowych materiałów stosowanych w badaniach naukowych, jako podkład do pokrywania różnego rodzaju warstewkami, było dogłębnie zbadane. Jednakże opublikowane badania prowadzono stosując inną modyfikację plazmą, lub też samo szkło miało inny skład niż stosowane w naszych badaniach [51-53]. W związku z czym przeprowadzono kompleksowe badania aktywacji plazmą szkła z zastosowaniem powietrza, tlenu, azotu i argonu [H6]. Do aktywacji zastosowano system Pico (Diener Electronic, Niemcy). Aktywacja odbywała się pod ciśnieniem 0,2 mbar stosując plazmę o mocy 160W i częstotliwości 13,56 MHz, proces prowadzono przez 30 s. Po aktywacji szkła plazmą powierzchnie stają się gładsze, średnia szorstkość nieaktywowanej powierzchni uzyskana z profilometru optycznego wynosiła $0,9 \pm 0,1$ nm, największy efekt wygładzenia uzyskano po zastosowaniu plazmy argonowej, średnia szorstkość wynosiła wówczas $0,2 \pm 0,01$ nm. Po aktywacji zmieniała się także kompozycja

powierzchni, co stwierdzono wykonując badania XPS, po wykonaniu których stwierdzono zmianę kompozycji powierzchni np. wzrost udziału na powierzchni ilości ugrupowań -SiO oraz wykonując badania profilometrii optycznej zauważono zmniejszenie szorstkości powierzchni. Z powodu znacznego wzrostu właściwości hydrofilowych powierzchni nie było możliwości pomiaru kątów zwilżania wody. Zmierzono natomiast kinetykę rozplływania wody po powierzchniach. W tym celu na powierzchniach stawiano kropelki wody i obserwowano ich rozplywanie. Zachowanie kropelki było filmowane, po czym stosując oprogramowanie aparatu do pomiaru kątów zwilżania, analizowano proces rozplływania. Jak widać na rys. 3 modyfikacja powierzchni zależy od użytego gazu. Powierzchnia jest najbardziej hydrofilowa, gdy do modyfikacji zastosowano azot lub powietrze.



Rys. 3. Kinetyki rozplływania kropelek wody na szkło aktywowane plazmą

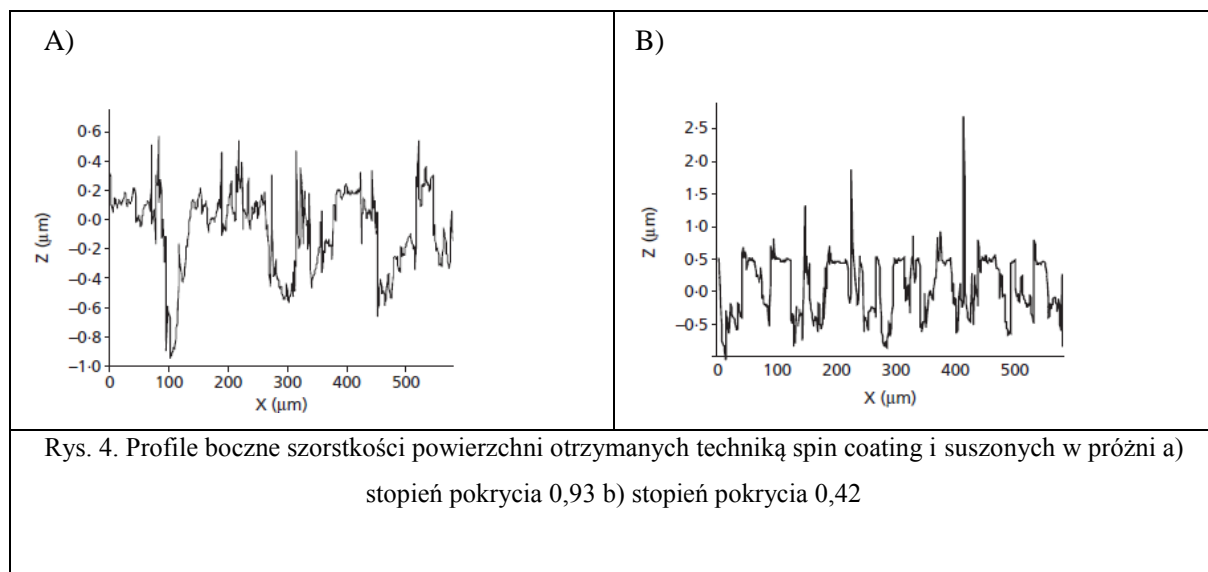
W celu przetestowania stosowalności równowagowego kąta zwilżania Tadmora do opisu zwilżalności [31-35], stosując opisane powyżej metodologie oraz podłoża, otrzymywano pokrycia hydrofobowe [H10, H15], superhydrofobowe [H2, H3, H13] oraz warstewki o hybrydowych superhydrofobowo-hydrofilowych właściwościach [H11]. Do uzyskania specyficznych właściwości pokryć stosowano wypełniacze komercyjne [H10, H15] oraz wypełniacze syntezowane o unikalnych właściwościach [H1, H2, H3, H11, H13]. Wypełniacze zapewniały pokryciom charakterystyczne właściwości topograficzne [H10, H13] lub łączyły specyficzną hierarchiczną strukturę szorstkości z właściwościami specyficznych grup funkcyjnych, dołączanych podczas syntezy. Synteza wypełniaczy była możliwa dzięki współpracy z Zakładem Chemii Polimerów UMCS Lublin [H13] oraz z Instytutem Chemii

Powierzchni, Ukraińskiej Akademii Nauk (UAN) w Kijowie [H1, H3, H10, H11]. Celem syntezy materiałów krzemionkowych było uzyskanie wypełniaczy o specyficznych, pod względem hydrofobowości, właściwościach. Materiały krzemionkowe syntezowano podczas mojego pobytu w Instytucie Chemii Powierzchni w latach 2010, 2013, 2014, 2017. Właściwości otrzymanych materiałów określono stosując badania spektroskopii w podczerwieni (IR), XRD, pomiar powierzchni właściwej, spektroskopii ramanowskiej, analizy termicznej oraz pomiar kątów zwilżania materiałów sproszkowanych [H1]. Większość stosowanych metod badawczych opierała się o aparaturę dostępną w Laboratorium Analitycznym Wydziału Chemii UMCS. Zaproponowano także metodykę pomiarów kątów zwilżania na sprasowanych krzemionkach [H1]. Otrzymaną w wyniku syntezy krzemionkę umieszczano pomiędzy metalowymi płytkami i prasowano przez 15 min pod ciśnieniem 180 bar. Po tym czasie uzyskano próbkę w postaci cienkich płatków, na których był możliwy pomiar kątów zwilżania. Wypełnienia syntezowano tak, aby różniły się stężeniem zaadsorbowanego na powierzchni PDMS (polidimetylosiloksanu), którego stężenie wynosiło od 5 do 40 % na powierzchni. W wyniku pomiaru kątów zwilżania stwierdzono brak linowej zależności zmiany kątów wraz ze wzrostem stężenia hydrofobowego PDMS na powierzchni wypełnień. We wszystkich przypadkach współczynnik hydrofilowości otrzymany z badań kalorymetrycznych był wyższy niż 1. Należy pamiętać, że na zwilżalność wpływa nie tylko kompozycja powierzchni, ale także jej topografia [54,55,26,27]. Wzrost szorstkości powierzchni wyznaczonej techniką AFM, związany jest ze wzrostem pozornej hydrofobowości powierzchni płatka, na którym badano kąty zwilżania. Największe kąty zwilżania mierzono na powierzchniach, gdzie stężenie PDMS wynosiło 15-20 %. Metodyka pomiaru kątów zwilżania na prasowanych płatkach wypełniaczy została przez nas zastosowana także w przypadku innych materiałów [56].

Badania nad krzemionkami o specyficznych właściwościach obejmowały także sporządzenie dyspersji 3 i 13 % [H4] syntezowanej krzemionki, o powierzchni właściwej równej 247 m²/g i średnicy 10 nm. Przeprowadzone badania służyły sprawdzeniu, jak krzemionka zachowuje się w dyspersji wodnej w dłuższym czasie. Do badań stabilności dyspersji zastosowano Turbiscan Lab^{Expert}. Jest to urządzenie wyposażone w diodę LED (880 nm) jako źródło światła, oraz dwa detektory: światła przechodzącego przez próbkę oraz wstecznie odbitego. Zarówno źródło światła, jak i detektory, zawieszono na ruchomej głowicy skanującej próbkę od dołu. Dyspersje sporządzono bez oraz z dodatkiem NaCl o stężeniu 10⁻² mol/dm³. Skanowanie prowadzono w temperaturze 25°C w regulowanym zakresie pH od 2,9 do 10,6. Parametr stabilności układów TSI (ang. *turbiscan stability index*)

[57] wyznaczono po 2 godzinach i 18 dniach skanowania. Najbardziej stabilne suspensje uzyskano w pH 8,4 i były to układy z dodatkiem elektrolitu, o czym świadczył brak rozwarstwienia skanów podczas trwania badań oraz niska wartość TSI. W innych układach, w których nie było dodatku elektrolitu, uzyskano suspensje niestabilne. Najbardziej niestabilne były próbki o pH 8,7 oraz 10,6. W przypadku tej drugiej próbki dodatek elektrolitu nie wpływał na zwiększenie stabilności. Jak wynikało z pomiarów PZC (ang. point of zero charge) dla wybranej krzemionki wynosił on 3, a ładunek powierzchniowy w $\text{pH} > 3$ jest ujemny [58]. Wartość ujemnego ładunku na powierzchni rośnie powoli od $-0,2$ do $-1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w zakresie pH 3,7-7. Natomiast w wyższym zakresie pH rośnie gwałtownie do $-12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Spowodowane jest to efektem zwiększenia dysocjacji grup krzemianowych. Niestabilność w otrzymanych układach polegała na łączeniu się cząstek krzemionki w większe agregaty i wzrost szybkości sedymentacji.

Dalsze badania służyły otrzymaniu pokryć o właściwościach hydrofobowych [H15] lub superhydrofobowych [H2, H13]. W celu uzyskania pokrycia o specyficznych właściwościach sporządzono roztwór polistyrenu (PS) w chloroformie ($0,1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$), który służył jako klej dla wypełniaczy zmieniających szorstkość powierzchni. Jako wypełniacze regulujące topografię stosowano krzemionki syntezowane z Instytucie Chemii Powierzchni UAN w Kijowie. Powierzchnia właściwa wyjściowej krzemionki wynosiła $300 \text{ m}^2/\text{g}$ i hydrofobizowana była przez dodatek dimetylodichlorosilanu. Otrzymano wypełniacze o różnym stopniu pokrycia dimetylodichlorosilanem (1-0,16) [H2]. Pokrycia uzyskano trzema metodami: metodą „wysiewania” wypełniaczy na powierzchnię pokrytą klejem, rozplływania dyspersji wypełniacza z klejem oraz z zastosowaniem *spin coater*. W pierwszej metodzie $0,5 \text{ ml}$ roztworu PS wylewano na płytkę szklaną ($2,5 \times 2,7 \text{ cm}$), po czym „wysiewano” na nią $0,5 \text{ mg}$ krzemionki. W kolejnej stosowanej metodzie przygotowywano dyspersję $0,2 \text{ g}$ wypełniacza w 3 ml roztworu PS. Następnie $0,5 \text{ ml}$ dyspersji wylewano na płytkę szklaną. W ostatniej stosowanej metodzie $0,5 \text{ ml}$ dyspersji, otrzymanej we wcześniej opisany sposób, wylewano na środek okrągłej płytki szklanej (20 mm) obracającej się z prędkością 1080 rpm (ang. *revolutions per minute*). Uzyskanie jednorodnego pokrycia trwało 15 s .



Przed pomiarem płytki przetrzymywano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. W przypadku próbek uzyskanych trzecią metodą, część próbek umieszczono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 117 mbar. Właściwości krzemionek były badane także poprzez pomiar kąta zwilżania na sprasowanych płatkach, otrzymanych według wcześniej opisanej metody. Podczas pomiaru kątów zwilżania okazało się, że gdy stopień pokrycia krzemionki silanem jest niższy niż 0,93, to krople wody całkowicie zwilżają powierzchnię płatka. W przypadku powierzchni otrzymanej poprzez rozplýwanie dyspersji krzemionkowej, najwyższe wstępujące kąty zwilżania uzyskano dla krzemionki o stopniu pokrycia 0,93. Można na tej podstawie powiedzieć, że nie tylko obecność hydrofobowych ugrupowań, ale także specyficzna topografia wpływają na kąt zwilżania. Właściwość ta znalazła także potwierdzenie podczas badania powierzchni otrzymanych innymi metodami. Najwyższe kąty zwilżania zmierzono na powierzchni uzyskanej przez rozplýwanie dyspersji, gdy wypełniaczem była krzemionka o stopniu pokrycia 0,68. Kąt wstępujący wody wynosił 157° , jednakże pomiary cechowały się znacznym odchyleniem standardowym oraz wysoką histerezą kątów zwilżania. Powierzchnie otrzymane techniką *spin coating* i suszone w suszarce próżniowej miały kąty zwilżania równe około 120° oraz znacznie niższą wartość histerezy kątów zwilżania. Warto dodać w tym miejscu, że wszystkie powierzchnie uzyskane z wypełniaczami o stopniu niższym od 0,68 ulegały całkowitemu zwilżaniu. Jak widać na rys. 4 profile szorstkości różnią się dla obydwu powierzchni: w pierwszym przypadku widoczna jest dominująca szorstkość w skali mikrometrycznej oraz druga w skali nanometrycznej. Taki hierarchiczny układ szorstkości pozwala na utrzymanie wody na powierzchni. W drugim zaś przypadku występuje praktycznie tylko szorstkość w mikroskali, co pozwala wodzie penetrować we wszystkie zagłębienia.

Zwilżalność tych powierzchni opisana została także przy zastosowaniu kątów zwilżania liczonych z teorii Tadmora (tab.1.).

Tab. 1. Wstępujące, cofające i równowagowe kąty zwilżania oraz histereza kąta dla powierzchni otrzymanych techniką *spin coating* i suszonych w próżni.

Stopień pokrycia	Kąt wstępujący θ_a	Kąt cofający θ_r	Histereza kata zwilżania	Kąt równowagowy θ_0
1,0	145,6	135,6	10	138,2
0,93	141,6	130,7	10,9	135,3
0,68	121,5	105,2	16,3	112,3

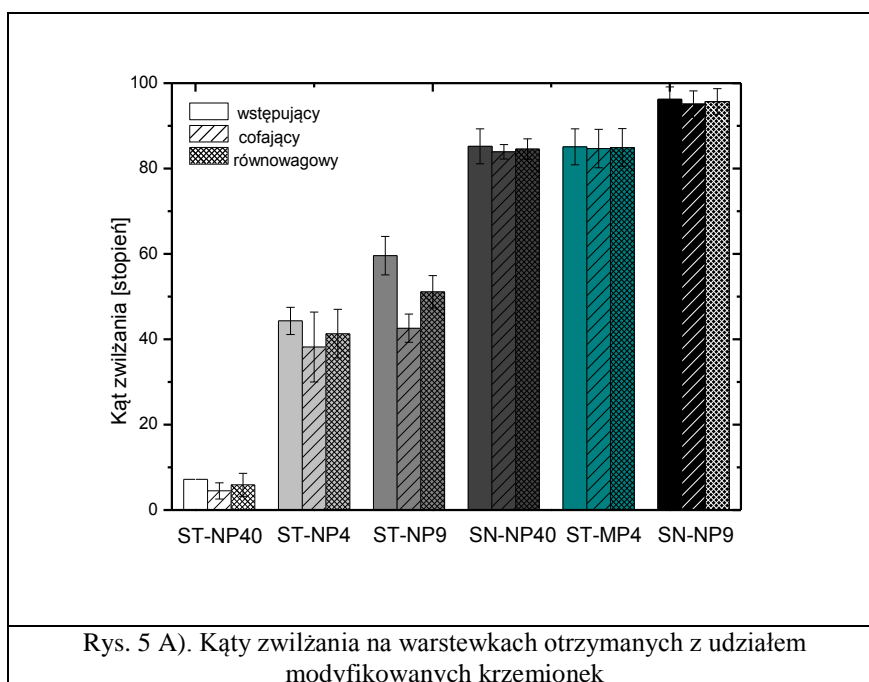
Gdy do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej zastosowano obliczone kąty równowagowe, uzyskano wyższe wartości energii w porównaniu z wartościami obliczonymi z wstępujących i cofających kątów zwilżania. Jednakże trend zmian był taki sam. Im mniejsza wartość histerezy, tym mniejsza różnica pomiędzy wartościami swobodnej energii powierzchniowej obliczonej z histerezy kąta zwilżania i z kątów równowagowych.

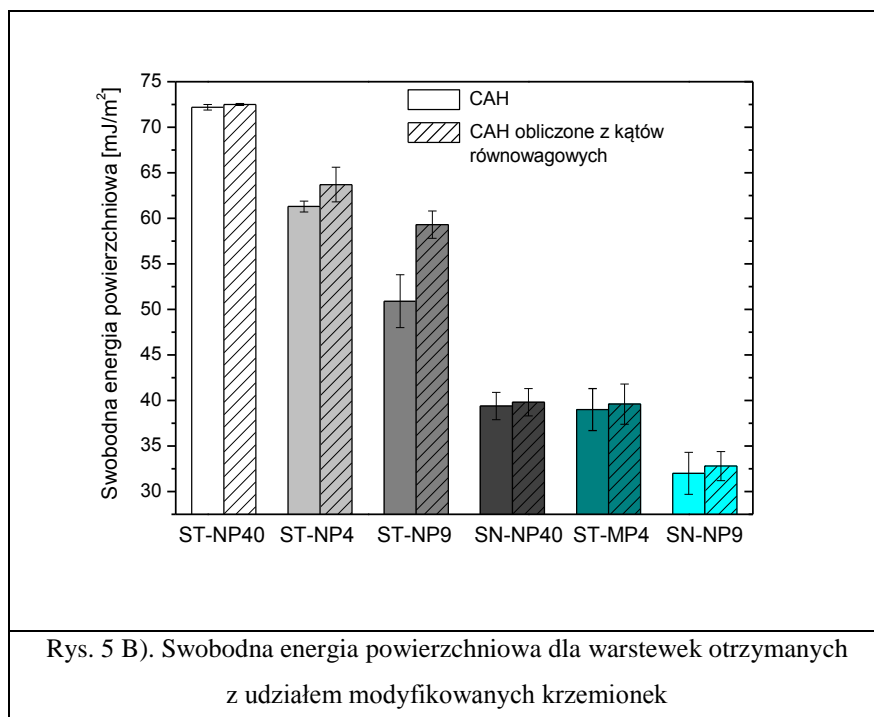
Po otrzymaniu interesujących wyników, dotyczących uzyskania pokryć o właściwościach hydrofobowych, a nawet superhydrofobowych, postanowiono rozszerzyć badania o inne wypełnienia. Dzięki współpracy z Zakładem Chemii Polimerów Wydziału Chemii UMCS, Lublin, otrzymano do badań syntezowane wypełnienia polimerowe [H12]. Celem syntezy było otrzymanie wypełnień kolumn chromatograficznych o specyficznych właściwościach. Po zbadaniu średnicy cząstek z zastosowaniem Zetasizera Nano ZS (Malvern, Wielka Brytania) okazało się, że średnica wynosi od 0,65 do 2,50 μm . Przy założeniu, iż powierzchnia cząstek nie jest idealnie kulista i muszą na niej występować nierówności w skali nano, otrzymane polimery zostały zastosowane do otrzymywania pokryć o właściwościach superhydrofobowych. Ponieważ we wcześniej opisanych badaniach nie zawsze udawało się uzyskać pokrycia o planowanych właściwościach, jednym z celów prowadzonych badań było określenie, jak stężenie PS w kleju służącym do otrzymania pokryć wpływa na kąt zwilżania wody. W tym celu sporządzone zostały roztwory o stężeniu od 0,1 do 0,6 g PS w 100 cm^3 chloroformu. Tak przygotowany klej wylewano na płytki szklane (2,55x2,7 mm). W przypadku pokryć o najniższym stężeniu nie udało się osiągnąć odpowiedniej jakości wyników. Cechowały się one znacznym odchyleniem standardowym, można więc wnioskować, iż nie udało się osiągnąć jednorodnych pokryć. Z kolei powierzchnie pokryte klejem o stężeniu 0,2 g PS/100 cm^3 chloroformu, cechowały się wstępującym kątem zwilżania wody

wynoszącym $91,7^\circ$, podczas gdy dla czystego szkła kąt ten wynosi około 30° . Była to najwyższa wartość zmierzonego kąta zwilżania. Klej o tym stężeniu tworzy cienką warstewkę na powierzchni i nie wypełnia całkowicie szorstkości na powierzchni szkła, co można wnioskować z wcześniej przeprowadzonych badań dotyczących wykorzystania PMMA [20]. W związku z czym klej o tym stężeniu został użyty do dalszych badań. Na powierzchni płytek szklanych wylewano 0,5 ml kleju oraz przy pomocy sita wysiewano 0,035 g wypełnień polimerowych. Tak otrzymane pokrycia przechowywano w eksykatorze przez 24 h. W wyniku uzyskania pokryć o właściwościach superhydrofobowych nie było możliwości pomiaru kątów zwilżania metodą siedzącej kropli, ponieważ samo ustawienie kropelki na powierzchni było kłopotliwe. Dlatego też kąty zwilżania zmierzono metodą nachylonego stolika, która polegała na wychyleniu stolika tak, aby kropelka stoczyła się z powierzchni. Cały proces filmowano i do pomiarów kątów zwilżania wybierano klatkę, na której kropelka była najbardziej zdeformowana, ale jeszcze się nie staczała. Większy kąt zwilżania (z przodu kropli) to kąt wstępujący, natomiast mniejszy (z tyłu kropli) to kąt cofający. Między metodami siedzącej kropli a nachylonego stolika nie ma istotnych różnic [59]. We wszystkich przypadkach wstępujące kąty zwilżania wynosiły około 150° , natomiast równowagowe kąty zwilżania wynosiły około 140° . Swobodna energia powierzchniowa obliczona została z podejścia opartego na histerezie kąta zwilżania z zastosowaniem kątów wstępujących i cofających oraz, po modyfikacji równania opartego na histerezie, z obliczonych kątów równowagowych. Dla najbardziej hydrofobowych powierzchni nie przekraczała 10 mJ/m^2 . W przypadku powierzchni o niskiej wartości histerezy stwierdzono występowanie różnicy pomiędzy wartością energii obliczonej kątów wstępujących i cofających i tej obliczonej z zastosowaniem kątów równowagowych. Uzyskane wartości swobodnej energii często porównuje się z innymi podejściami stosowanymi do jej obliczania. Z powodu tego, iż otrzymane powierzchnie miały się cechować specyficznymi właściwościami względem wody, mierzono tylko kąty zwilżania wody. W związku z czym, do porównania wybrano podejście oparte na równaniu stanu Newmanna [10-12]. Z tego podejścia zwykle uzyskuje się dwa rozwiązania, z których jedno ma sens fizykochemiczny, natomiast w przypadku drugiej powierzchni, na której kąt zwilżania wody wynosił $151,3^\circ$, stosując stałą $\beta=0,000125$ otrzymano tylko jedno rozwiązanie i obliczona energia wynosiła $237,2 \text{ mJ/m}^2$. Jest to tylko rozwiązanie matematyczne pozbawione sensu fizykochemicznego. W przypadku wypełnień polimerowych po sprasowaniu cząstki nie tworzyły zwartej płatk. Topografia otrzymanych pokryć została określona techniką profilometrii optycznej i okazało się, że udało się osiągnąć hierarchiczną strukturę szorstkości,

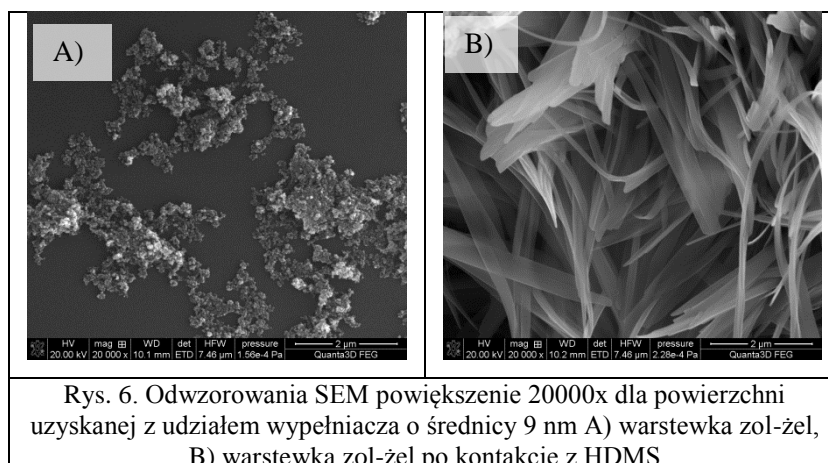
co w połączeniu z hydrofobowymi właściwościami PS i polimerowych wypełniaczy pozwoliło na otrzymanie struktury opisywanej teorią Cassie-Baxtera [55].

W celu dalszej weryfikacji stosowności równowagowego kąta zwilżania do opisu właściwości powierzchni, w kolejnych badaniach otrzymano pokrycia o hydrofobowych właściwościach przy udziale techniki zol-żel. Jak opisano w [H14], warstewki hydrofobowe często słabo przylegają do powierzchni. Umieszczenie wypełniaczy w roztworze zol-żel i osadzanie ich na powierzchni ciała stałego może prowadzić do uzyskania trwałych pokryć. Opisywane pokrycia otrzymane zostały podczas pobytu w Instytucie Chemii Powierzchni UAN w Kijowie. Jako wypełniaczy użyto krzemionek: Aerosil[®]300 hydrofobizowanej przez kontakt z parami HDMS ((H₃C)₃SiNHSi(CH₃)₃) (Evonik Industries, średnica ziarna 9 nm) i Aerosil[®]300 (Evonik, średnica ziarna 40 nm) oraz Hi-Sil-T700 (PPG Slica Products, średnica ziarna 4μm).





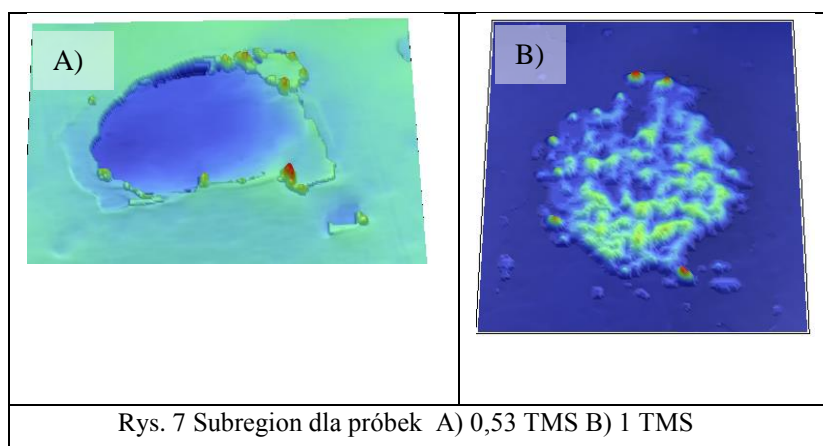
Dokładny opis przygotowania roztworu zol-żel zamieszczono w [H15, H11]. Z każdym wypełnieniem otrzymano po dwie płytki i w dalszej części eksperymentu jedna z nich była poddawana działaniu par HDMS w celu zwiększenia hydrofobowości. Jak widać na rys. 5 A), próbki oznaczone SN są hydrofobowe, co spowodowane jest kontaktem z parami HDMS. Najbardziej hydrofobową strukturę udało się osiągnąć, gdy wypełniaczem była hydrofobizowana krzemionka, a warstwekę dodatkowo skontaktowano z parami HDMS. W przypadku wszystkich omawianych powierzchni histereza kątów zwilżania jest niska, rzędu kilku stopni. Jednakże jak widać na rys. 5 B)., gdy do obliczania swobodnej energii powierzchniowej zostaną użyte równowagowe kąty zwilżania, otrzymujemy istotne różnice w całkowitej wartości swobodnej energii powierzchniowej.



W związku z czym, nawet na powierzchniach hydrofobowych cechujących się niską histerezą kątów zwilżania, uzasadnione jest stosowanie równowagowego kąta zwilżania do obliczania swobodnej energii powierzchniowej. Analizując topografię uzyskanych pokryć widać, że udało się uzyskać pokrycia o hierarchicznej strukturze szorstkości, jednakże ilość hydrofobowych grup jest zbyt mała, aby uzyskać efekt superhydrofobowy. W związku z czym zwilżalność tych powierzchni może być opisana mieszanym modelem zaproponowanym przez Bormashenko [27]. Adsorpcja par HDMS (rys. 6.) na powierzchni warstewek zol-żel całkowicie zmienia ich strukturę.

W dalszych badaniach, aby zwiększyć adhezję warstewek hydrofobowych do powierzchni szkła, płytki wstępnie aktywowano plazmą [H3]. Moc generatora zwiększono do 400V w celu większej modyfikacji powierzchni podkładów szklanych i zapewnienia silniejszej adhezji warstewek do podłoża, powietrze było gazem, z którego otrzymano plazmę. Jako wypełniacze zastosowane zostały krzemionki, których hydrofobowość była modyfikowana poprzez adsorpcję grup trimetylosilanowych (TMS). Adsorpcja prowadzona była z fazy ciekłej z roztworu heksametylodisilazanu (HDMS) w heksanie, ilość zaadsorbowanych grup kontrolowana była poprzez różne stężenia roztworu użytego do adsorpcji. W celu dalszej modyfikacji powierzchni prowadzono adsorpcję polidimetylosiloksanu (PDMS-1000) także z roztworu heksanu na powierzchnię wcześniej zmodyfikowanych HDMS krzemionek. Adsorpcję prowadzono tak, aby uzyskać 10 i 40 % pokrycie polimerem powierzchni. Wyjściowa krzemionka miała 300 m²/g, natomiast do otrzymania warstewek funkcjonalnych wybrano kilka modyfikowanych krzemionek, wszystkie z 40 % stężeniem PDMS na powierzchni. W celu otrzymania funkcjonalnych warstewek na powierzchni szkła, przygotowano roztwór PS w chloroformie o stężeniu (0,2 g/100 cm³) następnie sporządzono dyspersję wypełniacza w roztworze PS (0,5 g krzemionki na 3 cm³ roztworu). W kolejnym kroku 0,5 ml dyspersji наносono na powierzchnię wcześniej aktywowanego szkła z pomocą techniki *spin coating*. Dyspersję wylewano na płytkę obracającą się z prędkością 45 rpm, a proces rozprowadzania dyspersji po powierzchni trwał 15 s. Szklane płytki umieszczane były następnie w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 117 mbar na 24 h. Kąty zwilżania mierzono metodą nachylonego stolika. Wartość wstępującego kąta zwilżania wzrasta wraz ze stopniem hydrofobizacji krzemionki. W przypadku płytek o najwyższym stężeniu hydrofobowych grup funkcyjnych na powierzchni udało się otrzymać powłoki o właściwościach superhydrofobowych, wstępujący kąt zwilżania przekroczył 150°. Na tych powierzchniach histereza kątów zwilżania wynosiła około 30°. W związku z czym swobodną energię powierzchniową policzono z zastosowaniem równowagowych kątów zwilżania i jest ona

o około 13 mJ/m^2 większa, niż gdy do obliczeń nie zastosowano równowagowych kątów z teorii Tadmora. Na powierzchniach, gdzie histereza była mniejsza, różnica ta wynosi około 5 mJ/m^2 . Właściwości superhydrofobowe są uzależnione od obecności na powierzchni hydrofobowych ugrupowań funkcyjnych oraz specyficznej hierarchicznej struktury szorstkości. W celu zdefiniowania struktury szorstkości wykonano odwzorowania profilometryczne uzyskanych pokryć. Do analizy wpływu szorstkości wybrano próbkę, na której jako wypełniacza użyto krzemionki o stopniu pokrycia TMS równym 0,53 oraz tę, na której uzyskano najwyższe kąty zwilżania. Średnia szorstkość na pierwszej wynosi około 144 nm , natomiast na superhydrofobowym pokryciu 1030 nm . Jednakże, jeżeli porównamy maksymalną szorstkość liczoną od „najgłębszej doliny do najwyższego wzniesienia”, to są one praktycznie takie same i wynoszą około $15 \text{ }\mu\text{m}$. Natomiast gdy wykonano badania struktury szorstkości i otrzymano jej profile okazało się, że powierzchnie mają podobną strukturę.

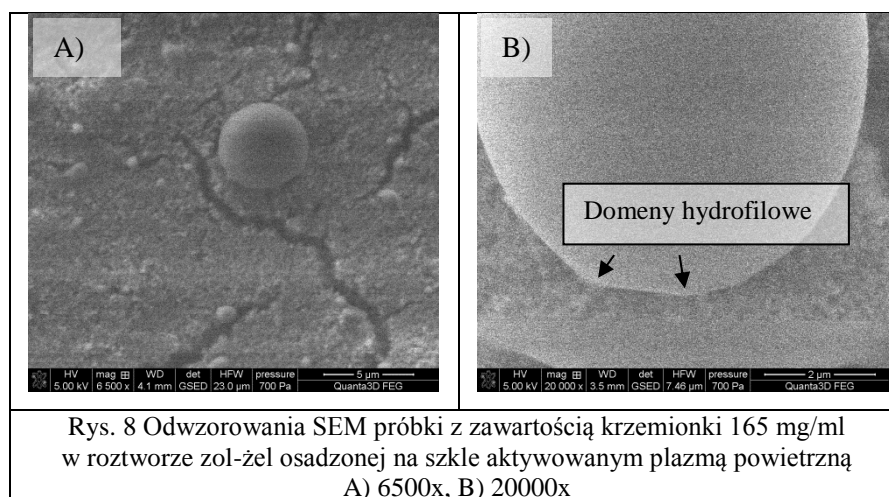


Z otrzymanych odwzorowań profilometrycznych zdefiniowano subregiony obrazujące mikronierówności na powierzchni (rys.7). W przypadku pierwszej powierzchni subregion ma rozmiar $57,4 \text{ }\mu\text{m}$ i widać znaczne zagłębienia z skali mikro, ale o stosunkowo gładkiej powierzchni, natomiast w przypadku powierzchni superhydrofobowej subregion ma rozmiar $15,9 \text{ }\mu\text{m}$ i widać na nim wzniesienie o niejednorodnej powierzchni. Samo „wzniesienie” jest szorstkością makroskopową w mikroskali, natomiast niejednorodności na jego szczycie to „nanoszorstkość”.

W przypadku pokryć hydrofobowych i superhydrofobowych często adhezja pokrycia do powierzchni nośnika jest słaba, o tym problemie wspomniano w [H14]. W kolejnych prezentowanych tutaj badaniach wypełnienia krzemionkowe nanoszono na płytki szklane aktywowane plazmą powietrzną lub argonową z roztworu zol-żel. Dokładna procedura

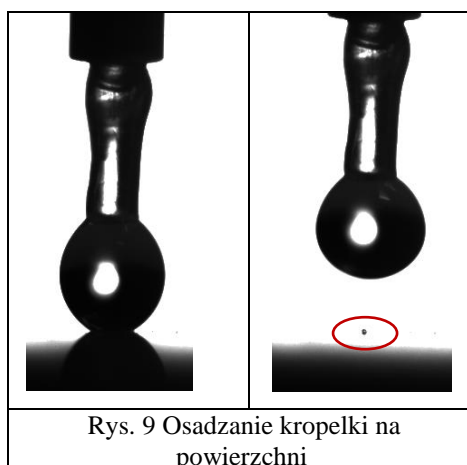
pokrywania płytek została podana w [H10], otrzymano dwa stężenia roztworu zol-żel zawierające oligomery polisiloksanowe o różnym stopniu kondensacji.

W celu zwiększenia hydrofobowości otrzymane pokrycia kontaktowano z parami HDMS. Jako próbkę odniesienia użyto szkła oczyszczanego w mieszaninie utleniającej ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, 4:1:5) „pirania”. We wszystkich przypadkach udało się uzyskać hydrofobowe pokrycia, o czym świadczyły wstępujące kąty zwilżania większe niż 90° . Nie widać wpływu obróbki podłoża na wartość kątów zwilżania, wpływ obróbki na trwałość pokrycia będzie elementem badań prowadzonych w przyszłości. Interesujące jest to, że na tak otrzymanych pokryciach histereza kątów zwilżania wody jest bardzo niska, rzędu kilku stopni. Porównując wartość swobodnej energii powierzchniowej, obliczonej z podejścia opartego na histerezie kątów zwilżania [14-16], z wartościami obliczonymi z kątów równowagowych, stwierdzono różnice w ich wartościach około 1 mJ/m^2 .



W dalszych badaniach do otrzymania hydrofobowych warstewek na powierzchni wstępnie aktywowanego plazmą szkła zastosowana została krzemionka o średnicy ziarna równej $4 \mu\text{m}$ [H11], która wcześniej została pokryta hydrofobowym filmem siloksanowym. Krzemionkę nanoszono na powierzchnie przygotowując roztwór zol-żel. Stężenie wypełniacza w roztworze wynosiło 55, 110 i 165 mg/ml. Jak wynika z badań profilometrycznych otrzymanych powierzchni, wstępna aktywacja podłoża plazmą przyczynia się do ujednorodnienia pokrycia powierzchni. Na powierzchniach, w których szklane podkłady aktywowano wstępnie plazmą, zmierzono kąty zwilżania wody przekraczające 150° . Powierzchnie miały także niską wartość histerezy kątów zwilżania. Jeżeli jednak obliczono swobodną energię powierzchniową stosując kąty równowagowe, to była ona wyższa od tej obliczonej z zastosowaniem wstępujących i cofających kątów zwilżania o około 2 mJ/m^2 , co

przy całkowitej wartości energii nieprzekraczającej 10 mJ/m^2 należy uznać za istotną różnicę. W przypadku powierzchni, na której zmierzono najwyższe wartości kątów zwilżania, wykonano także odwzorowania techniką mikroskopii sił atomowych w trybie środowiskowym. Badany materiał umieszczono w komorze badawczej mikroskopu SEM, a następnie zwiększono wilgotność w komorze od 5 do 80 % RH wykonując odwzorowania. Jak widać na rys. 8 na powierzchni występują miejsca hydrofilowe, mimo iż makroskopowo powierzchnia jest superhydrofobowa, miejsca te nazwać można domenami hydrofilowymi.

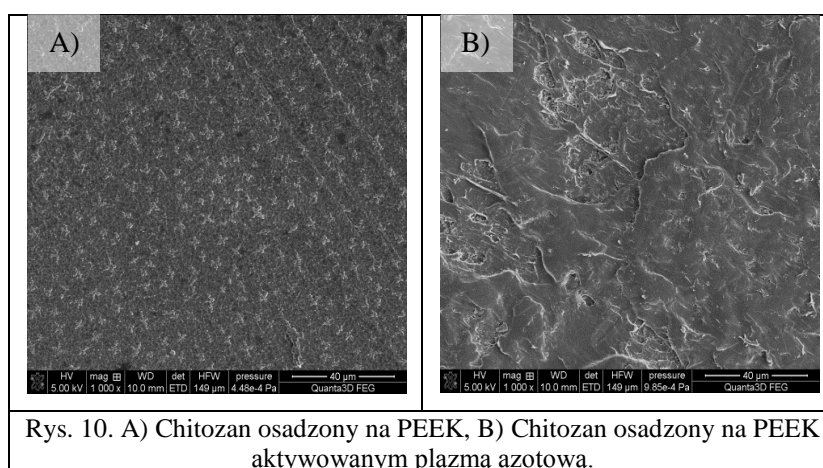


Kąty zwilżania mierzono metodą nachylonego stolika stawiając kropelki $6 \mu\text{l}$. Kropelki zachowywały się tak, jak na powierzchniach całkowicie superhydrofobowych, wykazując niski kąt staczenia. W celu potwierdzenia występowania domen hydrofilowych dokonano próby ustawienia i oderwania kropelki od powierzchni. Jak widać na rys. 9, osadzona kropelka po oderwaniu pozostawia na powierzchni mniejszą kropelkę. Efektu tego nie udało się zaobserwować badając kąty zwilżania metodą nachylonego stolika, ponieważ niewielka domena hydrofilowa nie jest w stanie utrzymać dużej kropli. Powierzchnia ta makroskopowo jest superhydrofobowa, mikroskopowo zaś ma hybrydowe superhydrofobowo/hydrofilowe właściwości. Efekt taki spotykany jest w naturze u pustynnego żuka (łac. *Stenocara*), dzięki istnieniu takiego typu struktury na zewnętrznym pancerzu, owad jest w stanie pozyskać potrzebną mu wodę z mgły.

Stosowanie do opisu zwilżalności równowagowych kątów zwilżania przyczynia się do poprawy opisu właściwości powierzchniowych, nawet w przypadku opisanych powyżej powierzchni hydrofobowych i superhydrofobowych cechujących się zwykle niską histerezą kątów zwilżania. Z uwagi na ten fakt postanowiono sprawdzić, jak stosowalność tej teorii wpływa na opis zwilżalności innych badanych przeze mnie powierzchni.

Wyniki prezentowane w następnym rozdziale są wycinkiem szerszej zakrojonych badań prowadzonych w Zakładzie Zjawisk Powierzchniowych dotyczących PEEK (polieteroeteroketonu). Jak dotąd przebadaliśmy wpływ czasu na utrzymywanie się efektu działania plazmy [61] oraz wpływ działania różnych rodzajów plazmy na właściwości powierzchniowe i wytrzymałościowe PEEK-u, badania te prowadzono także w aspekcie adsorpcji chitozanu na aktywowanych plazmą płytkach PEEK [62,63].

Stosowność równowagowego kąta zwilżania została zbadana w odniesieniu do powierzchni PEEK-u aktywowanego plazmą azotową oraz na płytkach z PEEK z zaadsorbowanym chitozaniem [H6]. Porównując uzyskane wyniki z innymi przeprowadzonymi przez nas badaniami okazało się, że obróbka powierzchni polimeru plazmą azotową jest najsilniejsza w porównaniu z innymi rodzajami plazmy [62,63]. Z przeprowadzonych badań rozkładu termicznego [H6] wynika, że w przypadku płytki PEEK-u z naniesionym chitozaniem, biopolimer odrywa się od powierzchni podłoża i ulega rozkładowi w temp. 86,2°C. Natomiast, gdy powierzchnia została aktywowana plazmą azotową i naniesiono na nią chitozan, nie widać piku odpowiadającego rozkładowi chitozanu. Dzięki silnej adhezji rozkłada się on razem z podłożem w temperaturze około 250°C.



Na rys. 10 zaprezentowano odwzorowania SEM powierzchni PEEK z zaadsorbowanym chitozaniem. W przypadku biopolimeru naniesionego na podłoże widać wytworzone struktury epitaksjalne. PEEK jest polimerem, w którego strukturze występują regiony amorficzne i krystaliczne [64], jak wynika z przeprowadzonej analizy XRD chitozan krystalizuje na tej powierzchni w układzie ortorombowym. Zwilżalność opisywanych powierzchni przebadana została przy zastosowaniu trzech cieczy testowych wody, dijdometanu i formamidu. Ciecze te

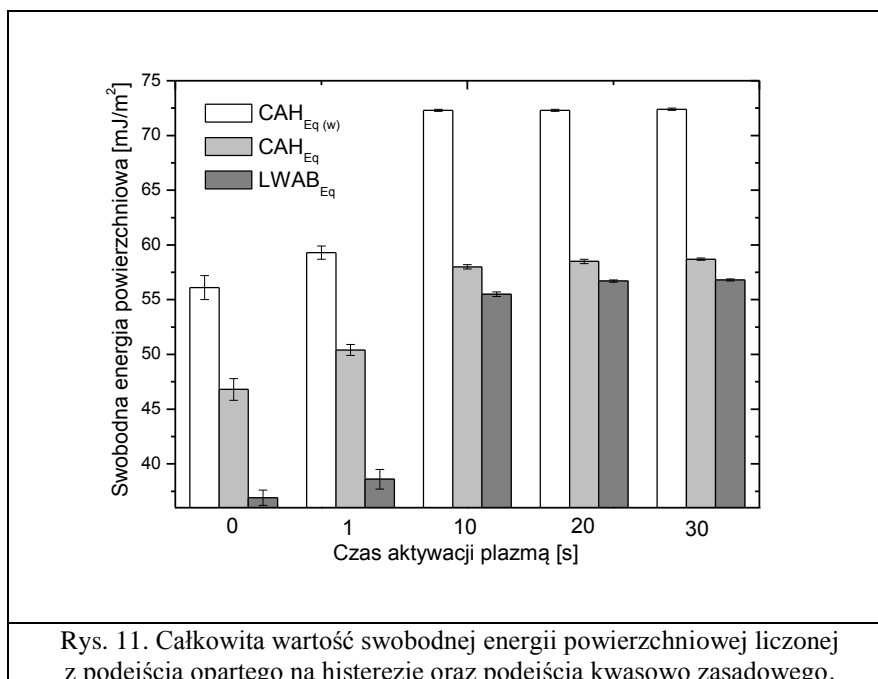
zastosowano w celu wyznaczenia oddziaływań kwasowo-zasadowych i Lifshitz-van der Waalsa poza całkowitą wartością swobodnej energii powierzchniowej [6-9]. Na płytkach poddanych działaniu plazmy azotowej formamid rozplýwał się całkowicie. Jest to związane jest z oddziaływaniem grup azotowych wprowadzanych na powierzchnie w wyniku działania plazmy z cząsteczkami formamidu. Histereza kątów zwilżania badanych cieczy nie przekraczała na większości powierzchni wartości 10° . Równowagowe kąty zwilżania zastosowane zostały do obliczania składowej Lifshitz-van der Waalsa i parametrów elektronowo akceptorowego i donorowego, które są elementami składowej kwasowo-zasadowej swobodnej energii powierzchniowej. W podejściach van Ossa, Gooda, Chaudhurego [6-8], Owensa i Wendta [9] i Newmanna [10-12], do szacowania swobodnej energii powierzchniowej stosowane są zwykle tylko wstępujące kąty zwilżania. Wprowadzając do obliczeń równowagowe kąty z teorii Tadmora [30-34] pozwala to uwzględnić wpływ kąta cofającego na wszystkie obliczane wartości. Porównując wartości obliczone z wykorzystaniem wstępujących i cofających kątów zwilżania z tymi uwzględniającymi kąty równowagowe, w drugim przypadku uzyskano wartości o około 3 mJ/m^2 większe. W związku z tym, iż pokrywanie powierzchni bakteriostatycznym chitozaniem może znaleźć zastosowanie w przemyśle medycznym jako powierzchnie antybakteryjne, różnicę pomiędzy wartościami należy uznać za istotną. Dlatego wykorzystanie kątów równowagowych przyczyniło się do poprawy wyników obliczeń nie tylko całkowitej wartości swobodnej energii powierzchniowej, ale także jej składowych i parametrów.

Dzięki współpracy z zespołem kierowanym przez prof. dr hab. Stanisława Mleko z Zakładu Technologii Mleka i Hydrokoloidów, Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, uczestniczę w badaniach właściwości powierzchniowych żywności ze szczególnym uwzględnieniem żeli białek serwatkowych [65-67]. Głównym celem pracy było sprawdzenie, czy aktywacja podłoża plazmą może wpłynąć na strukturę osadzonych na nich cienkich warstewek żeli [H10]. Kolejnym zaś to, czy ewentualne zmiany właściwości mogą być badane dzięki pomiarowi wstępujących i cofających kątów cieczy próbnych oraz zastosowania do dalszych obliczeń równowagowych kątów z równania Tadmora. Praca obejmowała sporządzenie trzech serii żeli białek serwatkowych z dodatkiem chlorków wapnia (20; 30 mM), magnezu (20; 30mM) i żelaza (10; 30 mM). Żele osadzano na powierzchni szkła wstępnie aktywowanego plazmą powietrzną i argonową tak, aby uzyskać jednomilimetrową warstewkę. Poza badaniami reologicznymi wykonano także odwzorowania SEM i profilometryczne żeli osadzonych na szkle. Zwilżalność badana była poprzez pomiar wstępujących i cofających kątów zwilżania wody, dijdometanu i formamidu. Jak wynikało z przeprowadzonych badań

wzrost stężenia jonów prowadził do wzrostu szorstkości badanych żeli. Wartość całkowita swobodnej energii spada wraz ze wzrostem stężenia soli. Biorąc pod uwagę składowe i parametry swobodnej energii powierzchniowej, wzrost stężenia soli powoduje znaczny spadek wartości parametru elektronowo-donorowego swobodnej energii powierzchniowej, w przypadku żeli z dodatkiem soli magnezu wzrost stężenia powoduje spadek wartości parametru $\gamma_{s(eq)}^-$ równy 14,9 mJ/m² do 1,0 mJ/m², gdy stężenie soli zwiększono do 30 mM. Natomiast, gdy dodatkiem były sole żelaza, całkowita wartość swobodnej energii powierzchniowej wynosi około $\gamma_{s(eq)}^{\text{tot(LWAB)}} \approx 45$ mJ/m², natomiast parametr elektronowo-donorowy zmienia wartość z 3,6 mJ/m² do 2,5 mJ/m². Jak wiadomo z wcześniej opisanych badań [H6], aktywacja powierzchni szkła plazmą powoduje oczyszczenie powierzchni i wprowadzenie nowych ugrupowań funkcyjnych. Porównując natomiast płytki aktywowane plazmą okazało się, że cienka warstewka żelu niecałkowicie ekranuje oddziaływania pochodzące od powierzchni szkła, co widoczne jest w zmianie szorstkości oraz wartościach swobodnej energii powierzchniowej, jej składowej dyspersyjnej oraz pozostałych parametrów. Zwykle najbardziej szorstkie powierzchnie otrzymywano, gdy żele osadzono na powierzchni szkła aktywowanego wstępnie argonem. Ogólnie mówiąc, osadzanie żeli na aktywowanym plazmą podłożu prowadzi do wzrostu szorstkości uzyskanej powierzchni. Wzrost hydrofobowości powierzchni jest różny, w zależności od jonu metalu użytego jako dodatek. Jony wapnia i magnezu bardziej wpływają na wzrost hydrofobowości niż jony najbardziej polarnego żelaza. Zmiany właściwości obserwowane są także na podstawie obliczonych składowych oraz parametrów swobodnej energii powierzchniowej. Zanotowano spadek wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej dla żeli z dodatkiem wapnia i magnezu oraz wzrost w przypadku dodatku jonów żelaza. Podobnie zachowuje się parametr elektronowo-donorowy swobodnej energii powierzchniowej. Wszystkie obliczenia dotyczące tych powierzchni prowadzono w oparciu o równowagowe kąty zwilżania. Stosowanie tej teorii pozwala scharakteryzować właściwości energetyczne powierzchni włączając udział cofającego kąta zwilżania do wszystkich obliczeń.

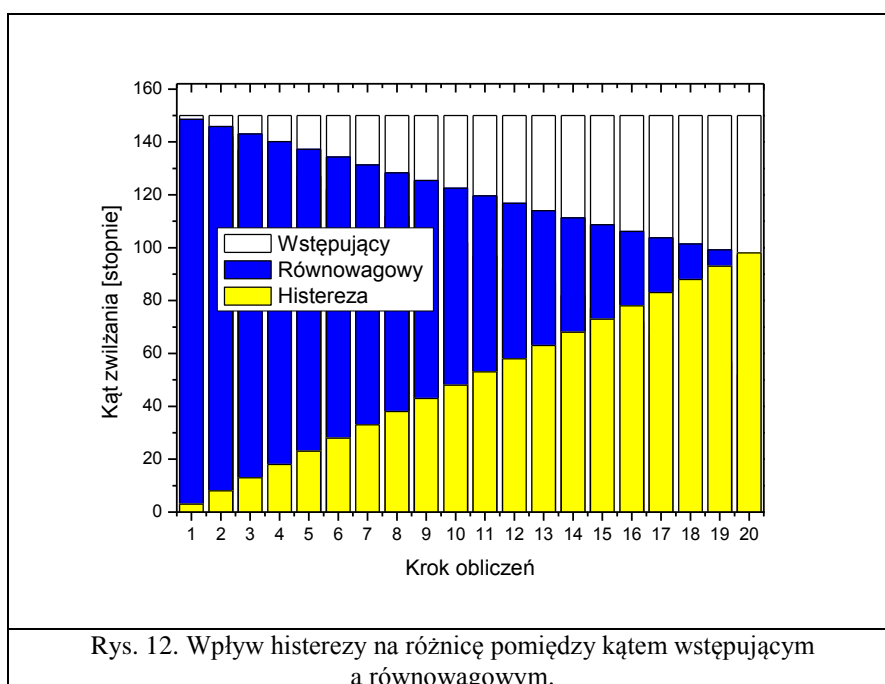
Dalsze badania miały na celu rozszerzenie stosowalności opisywanego sposobu obliczania swobodnej energii powierzchniowej, jej składowej dyspersyjnej γ_s^{LW} i pozostałych parametrów (γ_s^+ , γ_s^-) na powierzchni metali stosowanych w przemyśle lotniczym [H9]. Wykonanie badań było możliwe dzięki udziałowi w roli eksperta naukowego w projekcie POIR.01.01.01-0-1738/15 razem z firmą Chemical Advisory & Trade sp. z o.o.. Projekt dotyczył otrzymania cieczy stosowanych do odladzania samolotów i infrastruktury lotniczej.

Badaniom wpływu plazmy na właściwości powierzchniowe poddano płytki kadmowe, tytanowe, stalowe oraz płytki wykonane z różnego rodzaju aluminium. Aktywacja plazmą badana była w aspekcie przyszłego zastosowania, jako metoda wspomagająca wiązanie warstw ochronnych z podłożem. Jako gazy, z których uzyskano plazmę, stosowano powietrze i argon. Szorstkość powierzchni wzrasta po działaniu plazmy, efekt jest bardziej widoczny, gdy zastosowano plazmę powietrzną. Zwilżalność powierzchni scharakteryzowana została z zastosowaniem równowagowych kątów zwilżania. Po aktywacji powierzchni plazmą, powierzchnie stają się bardziej hydrofilowe, co spowodowane jest wprowadzaniem różnego rodzaju polarnych grup funkcyjnych, czego dowodem są wykonane badania XPS oraz większe rozwinięcie powierzchni, która bez aktywacji była hydrofilowa. Wartość kątów zwilżania wody zmienia się bardziej niż innych cieczy z powodu znacznych polarnych oddziaływań wody, które wynoszą aż 51 mJ/m^2 [68]. Całkowita wartość swobodnej energii powierzchniowej została obliczona przy zastosowaniu podejścia opartego na histerezie [13-16] oraz podejścia kwasowo-zasadowego [6-9], w obydwu przypadkach stosując równowagowe kąty zwilżania. Oba podejścia dają porównywalne wartości swobodnej energii powierzchniowej, nieco większe otrzymano z podejścia opartego na histerezie kąta zwilżania. Jest to spowodowane najprawdopodobniej sposobem obliczania energii, w przypadku pierwszego podejścia jest ona liczona dla poszczególnych cieczy osobno, a następnie uśredniana. Natomiast w przypadku drugiego podejścia rozwiązuje się układ trzech równań, w których uwzględnia się wkłady poszczególnych cieczy. W wyniku działania na powierzchnie plazmą wzrasta parametr elektronowo-donorowy, wzrost jest bardziej widoczny w przypadku plazmy powietrznej. Jest to zrozumiałe, ponieważ powietrze po wzbudzeniu do plazmy wprowadza na powierzchnię więcej ugrupowań polarnych niż argon. Jak wynika z powyższego opis równowagowe kąty zwilżania z teorii Tadmora [31-35] mogą być zastosowane do opisu zwilżalności powierzchni metali, które są hydrofilowe.



Kolejna praca [H7] jest przykładem rozwiązywania konkretnego problemu technologicznego. Współpracując regularnie z Oficyną Wydawniczą El-Press s. j. badałem efekty działania plazmy na produkowane w firmie laminowane materiały papierowe. Produktem firmy jest surowiec stosowany do produkcji opakowań złożony z papierowego podkładu i przyklejonej do niego poliestrowej folii z napyłonym aluminium. Jak już wspomniano, materiał ten jest surowcem do produkcji opakowań i u jednego z klientów Oficyny wystąpił problem ze sklejeniem laminatu. Materiał miał zostać zadrukowany i posłużyć do produkcji opakowań do kosmetyków. Docięte formaty pudełek nie sklejały się w miejscach do tego przygotowanych. W celu rozwiązania problemu podjęto próbę „szorstkowania” wypustek pudełek pozostawionych do sklejenia lub częściowego odrywania wierzchniej warstwy polimeru. Obie techniki pozwalały na skuteczne sklejenie pudełek, jednakże straty wynikające z uszkodzeń nie były akceptowalne z ekonomicznego punktu widzenia. W związku z tym laminat papierowy został poddany działaniu plazmy powietrznej przez 1, 10, 20, 30 s, moc generatora plazmy wynosiła 160V. Gdy aktywacja powierzchni trwała tylko jedną sekundę zmiany zwilżalności mieściły się w granicach odchylenia standardowego, natomiast wydłużenie aktywacji powyżej 10 s nie prowadziło do dalszej zmiany zwilżalności powierzchni. Efekt zmian energetycznych (rys. 11) jest najbardziej widoczny, gdy energię obliczono z równowagowych kątów zwilżania wody. Wzrost swobodnej energii powierzchniowej spowodowany jest, jak wynika z badań XPS, powstawaniem dużej ilości ugrupowań polarnych na powierzchni oraz wzrostem jej szorstkości, co przebadano

techniką profilometrii optycznej. Stosowanie tylko wody do opisu zwilżalności jest uzasadnione w przypadku charakterystyki próbek przemysłowych, ponieważ może być zastosowane jako jedna z metod badania jakości produktu, szczególnie, że na rynku pojawiły się niewielkie automatyczne [69] urządzenia do pomiaru kątów zwilżania z wbudowanym oprogramowaniem służącym do obliczania swobodnej energii powierzchniowej. W wyniku aktywacji trwającej 10 s wzrosła szorstkość powierzchni oraz zmieniono strukturę powierzchni poprzez rozerwanie niektórych wiązań chemicznych. Jako ostatnie przeprowadzono badania wytrzymałości spoiny powstałej po sklejeniu aktywowanych plazmą podłoży. Badania wykonywano na specjalnym, dostępnym w firmie zestawie. Spoina wytrzymała rozrywającą siłę wartości 1N, co jest satysfakcjonujące w produkcji. Podczas prowadzenia badań nad tym materiałem i porównując uzyskane wyniki z dostępnymi w literaturze dla folii poliestrowych oraz folii metalizowanych [69-72] można zauważyć, że cienka warstewka poliestru nie ekranuje wszystkich oddziaływań pochodzących od metalu naniesionego na drugą stronę folii.



Można wyróżnić pięć głównych przyczyn występowania różnic pomiędzy kątem wstępującym a cofającym: szorstkość powierzchni, molekularna reorientacja, penetracja cieczy w głąb powierzchni ciała stałego, efekt zmiany objętości kropli oraz chemiczna heterogeniczność w skali mikro [73]. Jednakże zjawisko histerezy nie występuje tylko na szorstkich powierzchniach, ale także na powierzchniach niemal idealnie gładkich [74]. Ponadto Decker [75] wykazał, że nie istnieje prosta zależność pomiędzy szorstkością powierzchni

a histerezą. W celu sprawdzenia, kiedy warto stosować do obliczeń kąt równowagowy, przeprowadzono serię obliczeń. Zaczynając od powierzchni superhydrofobowych z wstępującym kątem zwilżania 150° , a kończąc na wartości 30° charakterystycznej dla szkła. Wielkość histerezy zmieniano co 5° do momentu, kiedy obliczany cofający kąt zwilżania osiągał 50% kąta wstępującego. Jak widać na rys. 12, nawet na powierzchniach, gdzie histereza jest bardzo niska, występuje różnica pomiędzy kątem wstępujący a równowagowym, liczonym z opisanej teorii. W związku z czym zastosowanie równowagowego kąta zwilżania do obliczania swobodnej energii powierzchniowej rekomendowane jest praktycznie we wszystkich przypadkach. Jest ono szczególnie ważne, gdy na powierzchni występuje stosunkowo duża histereza kątów zwilżania. Błędem jest wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej w takim przypadku tylko z wstępujących kątów zwilżania. Omawiana teoria nie rozwiązuje wszystkich zagadnień dotyczących pomiaru kątów zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej, jest jednak w chwili obecnej istotnym narzędziem przyczyniającym się do lepszego wykorzystania uzyskanych wyników badawczych. O kontrowersjach, lub też często niewiedzy odnośnie wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej, może świadczyć praca Moliny i współpr. [76] dotycząca działania plazmą na włókna poliestrowe w celu zwiększenia adhezji grafenu. W pracy opublikowano obliczone wartości swobodnej energii powierzchniowej w oparciu o podejście zaproponowane przez Wu [77] na podstawie zmierzonych kątów wstępujących wody, gliceryny i glikolu etylenowego. W większości przypadków obliczona całkowita wartość swobodnej energii powierzchniowej przekracza 100 mJ/m^2 , co jest ewidentnym błędem obliczeniowym, ponieważ swobodna energia powierzchniowa liczona z tych cieczy nie może przekroczyć wartości $72,8 \text{ mJ/m}^2$, co jest równe wartości napięcia powierzchniowego dla wody. Z uwagi na tę pracę należy uznać, że tematyka zwilżalności jest w dalszym ciągu nie do końca przebadana i pozostawia duże pole dla przyszłych badań.

Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych w pracach objętych cyklem habilitacyjnym

- Podczas pomiaru kątów zwilżania zmiana temperatury w komorze pomiarowej nawet w zakresie 5°C ma wpływ na wartość zmierzonego kąta zwilżania oraz na swobodną energię powierzchniową.
- Działanie plazmą na powierzchnię szkła jest jedną z najlepszych technik wprowadzania ugrupowań funkcyjnych na powierzchnię szkła w celu zwiększenia adhezji różnego

rodzaju warstewek osadzanych na szkle. Po aktywacji zmniejsza się szorstkość szkła oraz rośnie jego polarność. Efekt modyfikacji zależy od rodzaju użytego gazu.

- Absorbacja PDMS (polidimetylokrzemianu) podczas syntezy krzemionek pozwala uzyskać cząstki o charakterystycznych pod względem hydrofobowości właściwościach, które mogą zostać zastosowane do otrzymywania funkcjonalnych hydrofobowych lub superhydrofobowych powłok.
- Prasowanie modyfikowanych krzemionek pozwala uzyskać cienkie warstwy, na których możliwy jest pomiar kątów zwilżania. Metoda ta może służyć do selekcji wypełnień krzemionkowych przed otrzymywaniem powłok o kontrolowanych właściwościach.
- Opisana metoda turbidymetryczna pozwala na charakterystykę właściwości suspensji krzemionkowych niezależnie od stężenia fazy zdyspergowanej oraz właściwości hydrofilowo-hydrofobowych krzemionek.
- Właściwości hydrofobowych warstewek krzemionkowych zależą od stopnia hydrofobizacji krzemionki. W przypadku pokrywania krzemionki o powierzchni właściwej $300 \text{ m}^2/\text{g}$ dimetylodichlorosilanem, stopień pokrycia musi wynosić więcej niż 0,68, aby można było jej użyć do uzyskania materiałów hydrofobowych.
- Hydrofobowość uzyskanych powłok krzemionkowych zależy także od metody osadzania powłoki. O właściwościach decydują grupy funkcyjne oraz topografia powierzchni.
- Różnica pomiędzy kątem wstępującym, poprzez który najczęściej opisuje się zwilżalność, a równowagowym jest tym większa, im większa jest histereza kątów zwilżania.
- Swobodna energia powierzchniowa liczona z równowagowych kątów zwilżania jest wyższa niż ta liczona z wstępujących i cofających kątów, gdy stosowano podejście oparte na histerezie kątów zwilżania.
- Podejście oparte na równaniu stanu Newmanna nie nadaje się do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej powierzchni superhydrofobowych.
- Podejście oparte na histerezie kątów zwilżania nadaje się do obliczania wartości swobodnej energii powierzchniowej powierzchni superhydrofobowych. Połączenie tego podejścia z kątami równowagowymi liczonymi z teorii Tadmora przyczynia się do lepszego opisu zwilżalności.

- Nawet na powierzchniach hydrofobowych, cechujących się niską histerezą kątów zwilżania uzasadnione jest stosowanie równowagowego kąta zwilżania do obliczania swobodnej energii powierzchniowej.
- Cienkie warstewki naniesione na różnego rodzaju podłoża (aktywowane plazmą szkło, napyłony metal) nie ekranują wszystkich oddziaływań pochodzących od spodniej warstwy.
- Im większa wartość histerezy kąta zwilżania, tym większa różnica pomiędzy kątem wstępującym a równowagowym. W związku z czym, wartość histerezy jest głównym czynnikiem warunkującym zastosowanie do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej równowagowego kąta zwilżania z teorii Tadmora. Równowagowy kąt zwilżania otrzymany z równań zaproponowanych przez Tadmora nie jest średnią arytmetyczną pomiędzy wstępującym i cofającym kątem zwilżania. Stosowanie tej teorii ma szczególne znaczenie, gdy do obliczania swobodnej energii powierzchniowej stosuje się podejście kwasowo-zasadowe lub równanie stanu Neumanna. Zwykle w tych podejściach stosuje się tylko wstępujące kąty zwilżania cieczy. Natomiast kąt zwilżania z teorii Tadmora obliczany jest z wstępującego i cofającego kąta zwilżania. Stosowanie więc do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej tak obliczonego kąta w odniesieniu do teorii kwasowo-zasadowej lub równania Neumanna pozwala na uwzględnienie cofającego kąta zwilżania w tych podejściach.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Podczas wykonywania pracy magisterskiej zajmowałem się statystyczną analizą kryształów świeżo strąconego węglanu wapnia. Wyniki mojej pracy zostały opracowane i wydane w formie publikacji naukowej [78]. Praca magisterska została nagrodzona drugą nagrodą w konkursie na najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UMCS w 2003 roku. Następnie byłem uczestnikiem 6-miesięcznego stażu w UMCS, finansowanego przez Urząd Pracy w Świdniku. Kierownikiem stażu był prof. dr hab. Emilian Chibowski. W ramach stażu zajmowałem się przygotowaniem laboratoriów dla magistrantów oraz pracowni specjalizacyjnych. W październiku 2004 roku zostałem zatrudniony na Wydziale Chemii UMCS w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych na stanowisku asystenta. Moje zainteresowania naukowe koncentrowały się na sposobach wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej.

Uczestniczyłem w licznych polskich i zagranicznych projektach badawczych oraz sieciach naukowych. Podczas pracy naukowej skupiałem się na wypracowaniu techniki otrzymywania warstewek superhydrofobowych na podłożach stałych, lub też modyfikacji powierzchni ciał stałych w celu uzyskania superhydrofobowych właściwości. Następnym krokiem w moich badaniach była weryfikacja różnych podejść naukowych, stosowanych do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej, w aspekcie topografii i genezy powierzchni. Poza wspomnianymi powierzchniami superhydrofobowymi, zajmowałem się także epitaksją polimerów zestalanych lub polimeryzowanych wobec różnego rodzaju podłoży. Moim materiałem badawczym była także siarka, jako rozwinięcie i uzupełnienie badań wcześniej prowadzonych w Zakładzie przez prof. dr hab. Bronisława Jańczuka. Podczas pracy na stanowisku asystenta współpracowałem z licznymi ośrodkami naukowymi, wspomnieć tu należy m.in. Politechnikę Wrocławską, Politechnikę Poznańską oraz Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Drugim aspektem moich zainteresowań badawczych były badania stabilności układów zdyspergowanych. W tych badaniach współpracowałem z Zakładem Radiochemii i Chemii Koloidów UMCS oraz Instytutem Chemii Powierzchni Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie, gdzie odbyłem miesięczny staż w 2010 roku. Uczestniczyłem także w rozwoju bazy dydaktycznej Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UMCS projektując ćwiczenie dla kierunku studiów Chemia środków bioaktywnych i surfaktantów. Rozpocząłem także współpracę z różnego rodzaju zakładami przemysłowymi. Praca doktorska obroniona w grudniu 2010 roku opierała się na wynikach opublikowanych wcześniej w 10 oryginalnych publikacjach naukowych, w większości indeksowanych na Web of Science.

Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora w dalszym ciągu zajmowałem się problemami dotyczącymi pomiaru kąta zwilżania oraz wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej. Poznając wcześniej literaturę naukową dotyczącą problematyki pomiaru kąta zwilżania i wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej oraz napotykając właśnie tego typu problemy we współpracy z przemysłem, moje badania koncentrowałem wokół tych właśnie zagadnień. Wykonując staż w firmie El Press spotkałem się z problemem wyznaczania dokładnej wartości swobodnej energii powierzchniowej w odniesieniu do zastosowań technologicznych. Studiując literaturę naukową postanowiłem wykorzystać zaproponowaną przez Tadmora metodę obliczania równowagowego kąta zwilżania z kąta wstępującego

i cofającego. Po obiecujących wynikach aplikacji tego sposobu w przemyśle, postanowiłem sprawdzić tę teorię na możliwie różnorodnych powierzchniach. Do otrzymywania powierzchni o specyficznych właściwościach stosowałem także wstępną aktywację plazmą różnego rodzaju nośników. Powierzchnie, na których pracowałem, można podzielić ze względu na właściwości, od superhydrofobowych do hydrofilowych, gładkie i szorstkie, dobrano je również ze względu na różną genezę powierzchni: technologiczne, a także powierzchnie żywności (np. żele serwatkowe). Do badań wykorzystywałem także naturalne lub syntezowane krzemionki o unikalnych właściwościach, które otrzymywane były we współpracy z Instytutem Chemii Powierzchni Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie. W Instytucie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora odbyłem dwa miesięczne staże naukowe. Podczas ostatniego zsyntezowane zostały krzemionki, które posłużyły mi do otrzymania powierzchni o właściwościach hybrydowych, superhydrofobowych z domenami hydrofilowymi. Stabilność krzemionek badana była we współpracy z Zakładem Radiochemii i Chemii Koloidów, natomiast dzięki nawiązaniu współpracy z zespołem prof. dr hab. Stanisława Mleko z Zakładu Technologii Mleka i Hydrokoloidów Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, możliwe było rozszerzenie moich badań o badania powierzchni żeli serwatkowych. Prowadziłem także badania stabilności różnego rodzaju krzemionek we współpracy dr hab. Małgorzata Wiśniewską, prof. UMCS z Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów Wydziału Chemii UMCS. Dzięki nawiązaniu współpracy z Katedrą Geoinżynierii i Wiertnictwa Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie prowadziłem także badania dotyczące stabilności i właściwości powierzchniowych płuczek stosowanych w przemyśle petrochemicznym. Jako aktywny członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego uczestniczyłem w organizacji różnego rodzaju konferencji naukowych, polskich i międzynarodowych, zajmując się głównie pozyskiwaniem sponsorów na te konferencje. Prowadziłem także współpracę z różnego rodzaju zakładami przemysłowymi w charakterze eksperta naukowego w projektach badawczych, lub też eksperta przygotowującego opinie o innowacyjności technologii, czy też osoby wykonującej doraźne pomiary wdrożeniowe. Jestem autorem patentu dotyczącego oczyszczania olei podsmarownych stosowanych w przemyśle metalowym.

Moja działalność dydaktyczna koncentrowała się i koncentruje głównie na wskazywaniu studentom zastosowania teorii w praktyce, co wynika właśnie z licznych przemysłowych doświadczeń badawczo – wdrożeniowych. Jako nauczyciel akademicki prowadziłem głównie zajęcia laboratoryjne z szeroko pojętej chemii fizycznej, a także z fizykochemii granicy faz. Ponadto prowadziłem zajęcia konwersatoryjne oraz wykłady ogólnouniwersyteckie pt. Rola owoców w kosmetyce i pielęgnacji skóry. Część zajęć

laboratoryjnych, które prowadziłem, odbywała się języku angielskim. Zajmowałem się także studentami, którzy studiowali lub wykonywali projekty badawcze w ramach sieci naukowej Erasmus. Jestem także promotorem pomocniczym dwóch prac doktorskich. Ponadto głosiłem, także w ramach tej samej sieci, wykłady w Uniwersytecie Granady w Hiszpanii. Zajmowałem się studentami podczas wykonywania prac licencjackich, magisterskich i doktorskich.

Całkowity dorobek naukowy

53 prace indeksowane na Web of Science, 21 prac nie indeksowanych na Web of Science, 30 wygłoszonych samodzielnie komunikatów na konferencjach naukowych (20 na konferencjach zagranicznych, 10 konferencjach krajowych), 43 postery zaprezentowanych samodzielnie na konferencjach naukowych, 33 komunikaty, których byłem współautorem oraz 69 posterów.

Dodatkowa literatura

1. T. Young, *Philos. Trans. R. Soc.*, 95 (1895) 65-87.
2. M. W. Yang, S. Y. Lin, *Colloids Surf. A*, 220 (2003) 199-210.
3. C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni, *Colloids Surf. A*, 206 (1-3) (2002) 47-67.
4. F.J. Montes Ruiz-Cabello, M.A. Rodríguez-Valverde, M.A. Cabrerizo-Vílchez, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 206 (2014) 320-327.
5. M. A. Rodríguez-Valverde, F. J. M. Ruiz-Cabello, P. M. Gea-Jódar, H. Kamusewitz, M. A. Cabrerizo-Vílchez, *Colloids Surf. A*, 365 (1-3) (2010) 21-27.
6. C.J van Oss, R.J Good, M.K Chaudhury, *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 2 (1986) 378-390.
7. C.J van Oss, M.K Chaudhury, R.J Good, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 927-941.
8. C.J. van Oss, R.F. Giese, W. Wu, *J. Adhesion*, 63 (1997) 71-88.
9. D.K. Owens, R. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741-1747.
10. A. Neumann, R. Good, C. Hope, M. Sejpal, *J. Colloid Interface Sci.*, 49 (1974), 291-304.
11. D. Li, A. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, 137 (1990), 304-307.
12. D. Li, A. Neumann, *Adv. Colloid Interf.*, 39 (1992) 299-345.
13. G. Kumar, K. Narayan Prabhu, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 133 (2007) 61-89.
14. E. Chibowski, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (ed), VSP, Utrecht, 2 (2002) 265-288.
15. E. Chibowski, R. Perea-Carpio, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 98 (2002) 245-264.
16. E. Chibowski, *Adv. Colloid Interf.*, 103 (2003) 149-172.
17. M. Jurak, *Chem. Phys. Lipids*, 183 (2014) 60-67.
18. M. Jurak, A.E. Wiącek, K. Terpiłowski, *Colloids Surf. A*, 510 (2016) 263-274.
19. I. Sulym, O. Goncharuk, D. Sternik, K. Terpiłowski, A. Deryło-Marczewska, M. V. Borysenko, V. M. Gun'ko, *Nanoscale Research Letters*, 12 152 (2017) 1-10.
20. E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpiłowski, M. Jurak, *Colloids Surf. A*, 291 (1-3) (2006) 181-190.
21. K. Terpiłowski, D. Rymuszka, O. Goncharuk, I. Y. Sulym, V.M. Gun'ko, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 843-850.
22. P. G. Rouxhet, *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (ed), Wiley, Hoboken, 1 (2013) 379-395.

23. F. M. Etzler, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (ed), VSP, Leiden, Boston, 3 (2003) 219-264.
24. B. Jańczuk, J.M. Bruque, M.L. González-Martín, J. Moreno del Pozo, A. Zdziennicka, F. Quintana-Gragera, *J. Colloid Interface Sci.*, 181 1 (1996) 108-117.
25. A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J. W. Drelich, *Surface Innovations*, 5, SII (2017) 3-8.
26. E. Bormaschenko, *Colloid Polym. Sci.*, 291 (2013) 339-342.
27. E. Bormaschenko, *J. Colloid Interface Sci.*, 360 (2011) 317-319.
28. H. Y. Erbil, *Surf. Sci. Rep.*, 69 4 (2014) 325-365.
29. L. Makkonen, *Langmuir*, 16 (2000) 7669-7672.
30. A. Marmur, *Colloids Surf. A*, 116 (1996) 55-61.
31. R. Tadmor, *Langmuir*, 20 (2004) 7659-7664.
32. R. Tadmor, P.S. Yadav, *J. Colloid Interface Sci.*, 317 (2008) 241-246.
33. R. Tadmor, *Surf. Sci.*, 602 (2008) L108-L111.
34. R. Tadmor, P. Bahadur, A. Leh, *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2009) 266101.
35. R. Tadmor, *Soft Matter*, 7 (2011) 1577-1580.
36. B. Dong, M. S. Driver, I. Emesh, R. Shaviv, Jeffrey A. Kelber, *Appl. Surf. Sci.*, 384 (2016) 294-297.
37. T. Felix, J.S. Trigueiro, N. Bundaleski, O.M.N.D. Teodoro, S. Sérgio, N.A. Debacher, *Appl. Surf. Sci.*, 428 (2018) 730-738.
38. S. Cheruthazhekkatt, M. Černák, P. Slavíček, J. Havel, *J. Appl. Biomed.*, 8 (2010) 55-66.
39. K. Terpiłowski, D. Rymuszka, *Polymer Science, Research Advances, Practical Applications and Education Aspects*, A. Méndez-Vilas, A. Solano (ed.), Formatex, Zurbarán, 1 (2016) 498-505.
40. L. Bárdos, H. Baránková, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 6705-6713.
41. Y. Wang, A. Chen, S. Li, D. Ke, X. Wang, D. Zhang, Y. Jiang, M. Jin, *Aip Advances*, 7 (2017) 095204 (1-8).
42. A. Van Deynse, P. Cools, C. Leys, N. De Geyter, R. Morent, *Appl. Surf. Sci.*, 328 (2015) 269-278.
43. S. Perni, M.G. Kong, P. Prokopovich, *Acta Biomaterialia*, 8 (2012) 1357-1365.
44. D. Rymuszka, K. Terpiłowski, L. Hołysz, 2013, *Annales UMCS, Sectio AA*, LXVIII (2013) 121-132.

45. L. Hołysz, E. Chibowski, K. Terpiłowski, *Contact Angle Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (ed), VSP, Boston, 5 (2008) 95-111.
46. L. Hołysz, M. Mirosław, K. Terpiłowski, A. Szcześ, *Annales UMCS, Sectio AA*, The 65th Birthday of Professor Emil Chibowski, LXIII (2008) 221-239.
47. M. Żenkiewicz, *Polimery*, 52 10 (2007) 760-767.
48. F.M Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3700-3701.
49. J. Czochralski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92 (1918) 219-221.
50. E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpiłowski, M. Jurak, *Colloids Surf. A*, 80 (2006) 395-403.
51. T. Homola, J. Matousek, M. Kormunda, L.Y.L. Wu, M. Cernak, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 33 (2013) 881-894.
52. T. Yamamoto, M. Okubo, N. Imai, Y. Mori, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 24 1 (2004) 1-12.
53. K. B. Lim, D. Lee, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 254-258.
54. R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1936) 988-994.
55. A. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 546-551.
56. D. Rymuszka, K. Terpiłowski, D. Sternik, M. Tomczyńska-Mleko, O.V. Goncharuk, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 35 (2017) 560-571.
57. https://particular.ie/brochures/supplier_brochures_pdf/turbiscan_brochure.pdf
58. M. Wiśniewska, T. Urban, A. Nosal-Wiercińska, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, *Cent. Eur. J. Chem.*, 12 (2014) 476-479.
59. E. Chibowski, K. Terpiłowski, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, K.L. Mittal (ed), VSP, Leiden, 6 (2009) 283-299.
60. Z. Han, Z. Mu, W. Yin, S. Niu, J. Zhang, L. Ren, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 234 (2016) 27-50.
61. D. Rymuszka, K. Terpiłowski, P. Borowski, L. Hołysz, *Polymer International*, 65 (2016) 827-834.
62. A.E. Wiącek, K. Terpiłowski, M. Jurak, M. Worzakowska, *European Polymer Journal*, 78 (2016) 1-13.
63. M. Jurak, K. Terpiłowski, A.E. Wiącek, *Colloids Surf. A*, 510 (2017) 263-274.
64. S. Zhang, F. Awaja, N. James, D. R. McKenzie, A. J. Ruys, *Colloids Surf. A*, 374 (2011) 88-95.

65. M. Tomczyńska-Mleko, A. Handa, M. Wesołowska-Trojanowska, K. Terpiłowski, C. Kwiatkowski, S. Mleko, *European Food Research and Technology*, 242 (2016) 1235-1243.
66. M. Tomczyńska-Mleko, K. Terpiłowski, S. Mleko, C. Kwiatkowski, M. Kawecka-Radomska, *Food Biophysics*, 10 (2015) 273-281.
67. M. Tomczyńska-Mleko, W. Gustaw, T. Piersiak, K. Terpiłowski, B. Sołowiej, M. Wesołowska-Trojanowska, S. Mleko, *Acta Alimentaria*, 43 (2014) 465-472.
68. B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, *J. Colloid Interface Sci.*, 157 (1993) 2, 384-393.
69. <https://www.kruss-scientific.com/products/contact-angle/mobile-surface-analyzer-msa/>
70. G. Verma, S.K. Dhoke, A.S. Khanna, *Surf. Coat. Technol.*, 212 (2012) 101-108.
71. R. Smith, R. Pitrola, *Polymer*, 41 (2000) 9111-9122.
72. Y.S. Lin, C.H. Chang, T.J. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3355-3365.
73. H.Y. Erbil, G. McHale, S.M. Rowan, M.I. Newton, *Langmuir*, 15 (1999) 7378-7385.
74. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Clarendon, Oxford, 1995
75. E.L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, *Colloids Surf. A*, 156 (1999) 177-189.
76. J. Molina, J. Fernández, M. Fernandes, A.P. Souto, M.F. Esteves, J. Bonastre, F. Cases, *Synthetic Metals*, 202 (2015) 110-122.
77. S. Wu, *J. Colloid Interface Sci.*, 17 3 (1979) 605-609
78. E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpiłowski, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 17 (2003) 2005-2021.

Shonwad Tejpal Singh