

Summary of Doctoral Dissertation
Titled "Real Contact Angles of Solid Surfaces"
Written by Emil Korczeniewski, BEng, MSc
Under the Guidance of Artur P. Terzyk, PhD, DSc, ProfTit

This dissertation deals with the problem of the lack of repeatability of contact angle measurement results and the related issue of samples preparation and cleaning. While the theoretical foundations of the studied phenomenon have been well known, the literature on the subject sometimes shows significant scattering of measured values and the lack of developed procedures for dealing with specific model samples.

The main aim of the dissertation was to obtain real and accurate values of water contact angles on selected surfaces. It was assumed that it is possible to create such measurement conditions, as well as sample purification procedures, that will allow repeatable results if obtained in different laboratories. To achieve the main goal, the following specific objectives were adopted: creating controlled experimental conditions, testing various methods of cleaning of samples, obtaining "flat" surfaces with roughness coefficient close to unity, testing the influence of the presence of hydrocarbons in the atmosphere on the obtained results.

The achievement of this was followed by the selection of samples in a wide spectrum including both hydrophobic and hydrophilic, flat and rough, common, well-known, and only recently studied. Thus we chose poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), silicon and copper, on which the actual values of the appropriate contact angles were obtained. The surfaces of coordination polymer containing cysteine, variously modified carbon nanotubes forests, composite surfaces consisting of carbon fibers covered with carbon nanotubes and carbon nanohorns, nanodiamonds, and nano onions, as well as membranes made of polyvinylidene fluoride (PVDF) covered with carbon nanohorns were also examined.

As a result of experimental work a model, "flat" PTFE surface was obtained. A new method of silicon purification has also been developed. A new cell for thermal vacuum desorption and contact angle measurement in a controlled atmosphere were designed and manufactured. The dynamics of the contact angle during hydrocarbon adsorption was also observed. Observations of evaporation and freezing of a water drop sitting on a selected, well-characterized surface were also carried out.

The results were supported by modeling (carried out in cooperation) via computer simulation methods on the surfaces of poly(tetrafluoroethylene), silicon, copper, graphene, and a MOF (Metal-Organic Framework). Thanks to this it was proved, among other things, that the inclination of graphite planes changes the value of the contact angle, which is important information from the experimental point of view. The dynamics of adsorbed

* The work was created as a result of the research project OPUS 13, number 2017/25/B/ST5/00975, financed by the Polish National Science Center.

hydrocarbons under a droplet was also described revealing, among other things, the self-cleaning properties of a MOF material.

The relationship between contact angle and roughness was used to extrapolate the results to the case of a perfectly flat surface and investigate the various properties exhibited by carbon nanomaterials. The possibility of wetting control for a surface obtained by consciously changing number of walls of carbon nanotubes has been proven.

The wettability of new biocompatible surfaces for medical applications was also investigated. For the first time, the influence of gaseous pollutants on the freezing of water droplets on various surfaces was observed.

The dissertation proposes new directions for future research i.e.: the effect of airborne hydrocarbons adsorption on subsequent materials on their actual contact angles, on the impact of gaseous pollutants on delaying ice nucleation time on various substrates, searching for self-cleaning materials among metal-organic frameworks and other materials, determining relationships between various structural modifications of carbon nanomaterials and their predetermined response to contact with liquids.

23/01/2022

Emil Korczeniowski

Streszczenie rozprawy doktorskiej
pt. „Realne kąty zwilżania powierzchni ciał stałych”^{*}
napisanej przez mgr. inż. Emila Dominika Korczeniiewskiego
pod kierunkiem prof. dr. hab. Artura P. Terzyka

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę braku powtarzalności wyników pomiarów kąta zwilżania i związanej z tym kwestii preparatyki i oczyszczania próbek. O ile podstawy teoretyczne badanego zjawiska zostały dobrze poznane, o tyle literatura przedmiotu ukazuje niekiedy znaczne rozrzuty mierzonych wartości, jak również brak opracowanych procedur postępowania z konkretnymi próbkami modelowymi. Scharakteryzowanie czynników różnicujących efekty pomiarów goniometrycznych, jak również doskonalenie preparatyki próbek przyczyniają się do wzrostu znaczenia zastosowanej metody pomiarowej oraz poszerzają jej zastosowanie.

Uzyskanie realnych wartości kątów zwilżania na wybranych powierzchniach stanowiło główny cel rozprawy. Przyjęto, że możliwe jest stworzenie takich warunków pomiaru i procedur oczyszczania próbek, które będą zachowanymi w różnych laboratoriach, pozwolą na uzyskiwanie powtarzalnych wyników. Dla realizacji celu głównego przyjęto następujące cele szczegółowe: stworzenie kontrolowanych warunków eksperymentalnych, przebadanie różnych metod oczyszczania próbek, uzyskanie powierzchni „płaskich” o współczynniku chropowatości zbliżonym do jedności, zbadanie wpływu obecności węglowodorów w atmosferze na uzyskiwane wyniki.

Osiągnięciu celu podporządkowano dobór próbek i ich szerokie spektrum, obejmujące powierzchnie zarówno hydrofobowe jak i hydrofilowe, płaskie i chropowate, powszechne występujące, dobrze znane oraz dopiero co poznawane.

Przedmiotem badań były powierzchnie: poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE), krzemu, miedzi, na których uzyskano rzeczywiste wartości właściwych kątów zwilżania. Zbadano także powierzchnie: polimeru koordynacyjnego zawierającego cysteinę, różnie modyfikowanych lasów nanorurek węglowych, powierzchnie kompozytowe składające się z włókien węglowych pokrytych nanorurkami węglowymi jak i nanorogami węglowymi oraz nanodłamentami i nanocebulkami jak i membrany wykonane z poli(fluorku winylidenu) (PVDF) pokryte nanorogami węglowymi.

Efektom prac eksperymentalnych jest uzyskanie wzorcowej, „płaskiej” powierzchni PTFE. Opracowano autorską metodę oczyszczania krzemu. Zaprojektowano i wykonano nową celkę do termicznej desorpcji próżniowej oraz pomiaru kąta zwilżania w kontrolowanej atmosferze. Dokonano także obserwacji dynamiki kąta zwilżania podczas adsorpcji węglowodorów. Przeprowadzono obserwacje parowania i wymrażania kropli wody spoczywającej na wybranej ściśle scharakteryzowanej powierzchni.

^{*} Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego OPUS 13 o numerze 2017/25/B/ST5/00975 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Wyniki zostały wsparte (wykonanym we współpracy) modelowaniem metodami symulacji komputerowych na powierzchniach: PTFE, krzemu, miedzi, grafenu, materiału typu MOF (ang. Metal-Organic Framework). Dzięki nim dowiedziono między innymi, że nachylenie płaszczyzn grafitowych wpływa na zmianę wartości kąta zwilżania, co jest istotną informacją z punktu widzenia przygotowania próbek. Opisano w ten sposób także dynamikę zaadsorbowanych węglowodorów pod kroplą, odkrywając między innymi samoczyszczące właściwości materiału typu MOF.

Zależność między kątem zwilżania a chropowatością wykorzystano do ekstrapolacji wyników do przypadku powierzchni idealnie płaskiej, jak również do zbadania różnych właściwości wykazywanych przez nanomateriały węglowe. Dowiedziono możliwości kontrolowania kąta zwilżania powierzchni otrzymanej poprzez świadomą kontrolę liczby ścianek nanorurek węglowych.

Zbadano zwilżalność nowych biokompatybilnych powierzchni dla zastosowań medycznych. Dokonano po raz pierwszy obserwacji wpływu gazowych zanieczyszczeń na wymrażanie kropeł wody na różnych powierzchniach.

W rozprawie zaproponowano kierunki dalszych badań: nad wpływem adsorpcji węglowodorów na kolejnych materiałach na ich realne kąty zwilżania, nad wpływem gazowych zanieczyszczeń na opóźnianie czasu nukleacji lodu na różnych podłożach, poszukiwania materiałów samoczyszczących pośród sieci metalo-organicznych i innych materiałów, określania związków pomiędzy różnymi modyfikacjami strukturalnymi nanomateriałów węglowych a ich z góry założoną odpowiedzią na kontakt z cieczami.

23/01/2022

Emil Korczeniowski