

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220651**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398827**

(51) Int.Cl.
B05D 5/08 (2006.01)
D06M 10/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.04.2012**

(54) **Sposób wytwarzania superhydrofobowej nanostruktury
na powierzchni materiałów tekstylnych, z zastosowaniem plazmy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.10.2013 BUP 22/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2015 WUP 11/15

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
MAŁACHOWSKI ADAM PRACOWNIA
SPRZĘTU ALPINISTYCZNEGO
MAŁACHOWSKI SPÓŁKA CYWILNA,
Dębowiec, PL
MAŁACHOWSKA DANUTA PRACOWNIA
SPRZĘTU ALPINISTYCZNEGO
MAŁACHOWSKI SPÓŁKA CYWILNA,
Dębowiec, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JACEK TYCZKOWSKI, Łódź, PL
PRZEMYSŁAW MAKOWSKI, Łódź, PL
ADAM TWARDOWSKI, Łódź, PL
ADAM MAŁACHOWSKI, Dębowiec, PL
PIOTR PIETROWSKI, Dobra Nowiny, PL
RAFAŁ HRYNYK, Łódź, PL

PL 220651 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania, za pomocą niskociśnieniowej i nierównowagowej plazmy, superhydrofobowej nanostruktury na powierzchni materiałów tekstylnych przeznaczonych na specjalistyczną odzież, chroniącej tę powierzchnię przed wnikaniem wody oraz nadającej jej cechę samooczyszczania się.

Aktualne wymagania dotyczące specjalistycznej odzieży ochronnej i użytkowej wiążą się z opracowaniem produktów zapewniających maksymalny komfort użytkowania, posiadających wysokie walory ochronne oraz zachowujących te właściwości w długim okresie czasu. Jednym z istotnych wymagań stawianych obecnie innowacyjnym materiałom tekstylnym na odzież specjalistyczną jest nadanie tym materiałom właściwości w pełni skutecznej ochrony człowieka przed oddziaływaniem wody (zmoczenie, przesiąkanie) przy jednoczesnym zachowaniu właściwości półprzepuszczalnych (przepuszczalność pary wodnej) oraz wykazywaniu cechy samooczyszczania powierzchni z zabrudzeń, czyli uzyskanie materiałów tekstylnych z superhydrofobową powierzchnią.

Zjawisko superhydrofobowości jest znane w naturze pod nazwą „efektu lotosu”. To właśnie między innymi liście lotosu charakteryzują się superhydrofobowością, która zapewnia im utrzymanie ciągłej czystości za pomocą staczających się po nich, niezwilżających ich powierzchni kropli wody zabierających ze sobą drobiny zanieczyszczeń. U podstaw tego efektu leży złożona nanostruktura powierzchni liści wytworzona z udziałem materiałów o właściwościach hydrofobowych, w tym przypadku wosków - czasopismo *Plant Science* **176** (2009) s. 687–695.

Do chwili obecnej wykonano na świecie szereg prac mających na celu zwiększenie hydrofobowości powierzchni materiałów tekstylnych, wytworzonych zarówno z włókien syntetycznych, jak i naturalnych, w których zastosowano kilka różnych sposobów postępowania. Żaden z tych sposobów nie dał jednak w pełni zadowalających wyników, czy to z punktu widzenia uzyskanych właściwości hydrofobowych powierzchni, czy też trwałości dokonanej modyfikacji.

Jednym z najczęściej stosowanych sposobów zwiększania hydrofobowości powierzchni tkanin jest powlekanie ich środkami niezwilżalnymi wodą, w procesie nanoszenia powierzchniowego lub kąpieli w odpowiednich roztworach. Stosowane w tych sposobach środki niezwilżane są oparte głównie na związkach fluorowych i krzemowych.

I tak, znany jest, na przykład z opisu patentowego US nr 7 396 395 B1, sposób przygotowania czynnika w postaci wodnego roztworu mieszaniny związków zawierającej związku fluorowe, zapewniającego niezwilżalność tkaniny po jego nałożeniu.

W opisie patentowym US nr 8 067 065 B2 przedstawiono z kolei sposób wytwarzania nanostrukturalnego pokrycia podłoża poprzez nałożenie na to podłoże roztworu mieszaniny reakcyjnej na bazie chlorowych lub fluorowych pochodnych alkilosilanów, w rozpuszczalniku organicznym. W roztworze zachodzi proces hydrolizy, a następnie sieciowania. Dodanie drugiego rozpuszczalnika powoduje separację fazy polimerowej, która tworzy nanostrukturalne pokrycie.

Naśladując naturę, w której superhydrofobowość polega nie tylko na występowaniu na powierzchni substancji o dużej hydrofobowości (małej energii powierzchniowej), ale również na pojawieniu się na niej specyficznej, hierarchicznej nanostruktury, podjęto próby uzyskania podobnej morfologii powierzchni metodami syntetycznymi.

Na przykład, z opisu zgłoszenia patentowego US nr 2006/0 029 808 A1 jest znany sposób otrzymywania pokrycia wykazującego superhydrofobowość na podłożu, którym może być również tkanina, polegający na wytworzeniu na tym podłożu najpierw bardzo cienkiego, nanoporowatego pokrycia z wodnych roztworów polielektrolitów, w postaci układu szeregu molekularnych warstw nałożonych na siebie, a następnie na naniesieniu na tak przygotowaną porowatą powierzchnię bardzo cienkiej, odwzorowującej porowatą kształt powierzchni, warstwy materiału hydrofobowego, na przykład z fluorowanych polimerów siloksanowych nakładanych metodą termiczną. Sposób ten jest jednak bardzo złożony i uciążliwy, wymaga wykonania wielu kolejnych procesów chemicznych. Nie zapewnia też trwałego, kowalencyjnego połączenia struktury pokrycia z wyjściowym materiałem podłoża.

Inny znany sposób uzyskania efektu superhydrofobowości na powierzchni tkanin polega na nanoszeniu na powierzchnię włókien tkanin nanocząstek, głównie krzemionki, wyprodukowanych w odrębnym procesie, wytwarzających nanochropowatości powierzchni. Nanocząstki nanosi się wykorzystując do tego celu hydrofobowe związki fluorowo-krzemowe, jak również grupy funkcyjne przyłączone do powierzchni takich nanocząstek w wyniku odrębnego procesu ich modyfikacji. Sposób ten jest znany z czasopism *Science and Technology of Advanced Materials* **9** (2008) 035008 s. 1–7; *Journal*

of Colloid and Interface Science **337** (2009) s. 170–175; Surface & Coatings Technology **204** (2010) s. 1556–1561.

Z opisu patentowego US nr 7 985 451 B2 znany jest sposób uzyskiwania efektu wysokiej hydrofobowości na powierzchni włókien tkaniny poliestrowej, polegający na tym, że powierzchnię włókien tkaniny najpierw aktywuje się w drodze obróbki plazmą o małej mocy w celu umożliwienia trwałego nałożenia na taką powierzchnię struktury hydrofobowej, a następnie na aktywowaną powierzchnię włókien nanosi się strukturę złożoną z kolejno położonych na sobie warstw z polimetakrylanu glicydylu i poliwinylpirydyny, czystego polimetakrylanu glicydylu oraz polistyrenu, uzyskanych z roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, a następnie sieciowanych termicznie, przy czym pomiędzy warstwę z polimetakrylanu glicydylu i poliwinylpirydyny a warstwę z czystego polimetakrylanu glicydylu nakłada się jeszcze warstwę nanocząstek srebra, wytworzoną w wyniku ich adsorpcji z wodnej dyspersji.

W zgłoszeniu patentowym US nr 2011/0 165 808 A1 opisano podobny sposób uzyskiwania pokrycia powierzchni podłóg, również tkanin, w którym podłoże najpierw aktywuje się plazmą niskociśnieniową, a następnie silanizuje metodą termiczną (CVD). Uzyskane pokrycia wykazywały bardzo wysoki kąt zwilżania wodą (150° – 175°), kąt ześlizgu kropli, ze względu na brak uformowania odpowiedniej nanostruktury, był jednak dość duży i wynosił od 13° do ponad 21° , w zależności od zastosowanych związków krzemooorganicznych.

Z kolei w zgłoszeniu patentowym US nr 2011/0 159 299 A1 opisano sposób wytwarzania pokrycia hydrofobowego na włóknach tkaniny nylonowej i poliestrowej, polegający najpierw na obróbce plazmowej powierzchni włókien wprowadzającej na powierzchnie tych włókien grupy funkcyjne, takie jak karbonylowe i karboksylowe, które wykorzystano następnie do chemicznego przyłączenia aminosilanów, w wyniku czego powstawała warstwa przejściowa, która po hydrolizie gotowa była do przyłączenia alkoksylanów tworzących zewnętrzną warstwę hydrofobową.

Technika plazmowa stosowana jest nie tylko do modyfikacji struktury i budowy chemicznej powierzchni rozmaitych materiałów, ale również jest wykorzystywana do wytwarzania bardzo cienkich pokryć o założonych właściwościach, w tym także o właściwościach hydrofobowych. Sposób wytwarzania pokryć techniką plazmową, często nazywany polimeryzacją plazmową, jest opisany, między innymi, w książkach „Cienkie warstwy polimerów plazmowych”, wyd. WNT, Warszawa 1990 oraz „Plasma polymer films”, wyd. Imperial College Press, Londyn 2004. W sposobie tym cienka warstwa ciała stałego wytwarzana jest na danym podłożu w wyniku procesów chemicznych zachodzących w plazmie generowanej w obecności prekursorów tej warstwy, takich jak niskocząsteczkowe substancje lotne nieorganiczne, organiczne lub metaloorganiczne. O budowie chemicznej i strukturze wytwarzanej warstwy, a zatem również o jej właściwościach, decyduje skład chemiczny plazmy oraz parametry procesu polimeryzacji plazmowej, to jest ciśnienie gazów roboczych i prekursorów, strumień ich masy, częstotliwość i moc wyładowania generującego plazmę, temperatura, struktura powierzchni podłoża. Duża liczba zależnych od siebie parametrów oraz różnorodność możliwych do zastosowania prekursorów powodują, że uzyskanie przy użyciu tego sposobu cienkiej warstwy o dokładnie zadanych z góry właściwościach wymaga dostosowania tego sposobu do konkretnych przypadków, co wcale nie jest oczywiste.

Znane są próby zastosowania polimeryzacji plazmowej do wytwarzania cienkich pokryć o właściwościach hydrofobowych na powierzchni materiałów tekstylnych, na przykład z opisu patentowego US nr 6 649 222 B1 znany jest sposób wytwarzania pokrycia superhydrofobowego na powierzchniach za pomocą modulowanej niskociśnieniowej plazmy przy zastosowaniu fluorowanych węglowodorów jako prekursorów. W opisie tym wymienia się jako potencjalne podłoża do pokrycia także materiały tekstylne, ale zamieszczone przykłady realizacji dotyczą tylko naniesienia warstw na powierzchnie płytek z polietylenu i polipropylenu (uzyskano kąt zwilżania wodą do 165°), natomiast brak jest przykładów naniesienia tym sposobem warstw na powierzchnie materiałów tekstylnych oraz brak jest wyników badań dla takich przypadków.

Badania nad nakładaniem pokryć hydrofobowych na powierzchnie materiałów tekstylnych za pomocą polimeryzacji plazmowej, opisane w czasopismach naukowych dowodzą, iż zastosowanie sposobu przedstawionego w powyższym opisie patentowym do powierzchni materiałów tekstylnych daje mniej zadawalające wyniki niż przy zastosowaniu do płaskich powierzchni polimerowych. Nałożenie cienkiej warstwy polimeru plazmowego z heksametylodioksyanu (HMDSO) w plazmie niskociśnieniowej na tkaninę bawełnianą pozwoliło osiągnąć kąt zwilżania wodą tylko około 130° – czasopiśmo Pure and Applied Chemistry **74** (2002) s. 423–427. Nałożenie z kolei plazmowo polimeryzowa-

nego HMDSO na włókna z poli(terefitalanu etylu) w najlepszym przypadku dało kąt zwilżania nieco poniżej 140° – czasopismo *Plasma Processes and Polymers* **4** (2007) s. S1063–S1067.

Próby wytworzenia powłok hydrofobowych na materiałach tekstylnych poprzez polimeryzację plazmową prowadzoną w plazmie o ciśnieniu atmosferycznym dały podobne wyniki, jak przy stosowaniu plazmy niskociśnieniowej. Nakładanie plazmowo polimeryzowanego HMDSO na tkaninę bawełnianą pozwoliło uzyskać najwyższy kąt zwilżania równy 140,5°. Po pierwszym praniu tkaniny kąt ten zmniejszył się do 132°, a po kolejnych 9 praniach do 120° – czasopismo *Textile Research Journal* **81** (2010) s. 608–620.

Przedstawione wyżej sposoby uzyskania superhydrofobowości na powierzchni materiałów tekstylnych, mimo że w niektórych przypadkach dają pozytywne wyniki, charakteryzują się dużą złożonością, gdyż polegają na wielu kolejnych procesach obróbki chemicznej; struktury uzyskiwane tymi sposobami są często nietrwałe, a proste sposoby nakładania warstw za pomocą polimeryzacji plazmowej dają zbyt niskie wartości kątów zwilżania, a zarazem zbyt wysokie wartości kątów ześlizgu, co nie zapewnia superhydrofobowości powierzchni tkaniny.

Sposób wytwarzania superhydrofobowej nanostruktury na powierzchni materiałów tekstylnych, w którym wykorzystuje się wstępną obróbkę powierzchni plazmą oraz metodę wytwarzania warstw hydrofobowych w drodze polimeryzacji plazmowej, przy użyciu niskociśnieniowej i nierównowagowej plazmy, według wynalazku polega na tym, że powierzchnię materiału tekstylnego, przed procesem polimeryzacji plazmowej, poddaje się działaniu plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej, radiowej lub mikrofalowej, o gęstości mocy 50–1000 kW/m³, w niepolimeryzującym gazie roboczym, w warunkach stacjonarnych lub przy przepływie gazu roboczego, korzystnie z prędkością 0,1–100 cm³/min, przy ciśnieniu początkowym 1–150 Pa. Etap ten prowadzi do zmiany nanostruktury powierzchni włókien i wytworzenia na niej centrów kondensacji dla nakładanej następnie warstwy hydrofobowej. Następnie, tak przygotowany materiał tekstylny poddaje się obróbce plazmą generowaną przy wyładowaniu jarzeniowym o podanych wyżej parametrach, w obecności par prekursora polimeryzacji plazmowej i ewentualnie gazu nośnego, w warunkach stacjonarnych przy ciśnieniu cząstkowym prekursora 0,5–50 Pa i ciśnieniu cząstkowym gazu nośnego 0–100 Pa lub przy przepływie par prekursora z prędkością 0,01–10 cm³/min i gazu nośnego z prędkością 0–100 cm³/min, przy całkowitym ciśnieniu początkowym 1–150 Pa, co prowadzi do powstawania na utworzonych wcześniej centrach kondensacji hierarchicznej globularnej nanostruktury o właściwościach hydrofobowych, charakterystycznej dla efektu Lotosu.

Stosuje się plazmę generowaną przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej korzystnie 20–100 kHz, przy wyładowaniu o częstotliwości radiowej korzystnie 13,56 MHz lub przy wyładowaniu o częstotliwości mikrofalowej korzystnie 2,45 GHz. W etapie obróbki powierzchni przed procesem polimeryzacji plazmowej jako gaz niepolimeryzujący korzystnie stosuje się argon, tlen lub tetrafluorometan. W etapie polimeryzacji plazmowej jako gaz nośny korzystnie stosuje się argon lub tlen, zaś jako prekursor stosuje się pary związków krzemooorganicznych, korzystnie heksametylodisiloksanu (HMDSO), tetrametoksylanu (TMOS), tetraetoksylanu (TEOS), tetrametylosilanu (TMS).

Superhydrofobowa nanostruktura, wytworzona na powierzchni materiałów tekstylnych sposobem według wynalazku, charakteryzuje się dużą trwałością, wysokimi kątami zwilżania wodą sięgającymi 165° oraz małymi kątami ześlizgu kropli o wartości około 4°. Warstwa ta chroni powierzchnię tkaniny przed wnikaniem wody oraz nadaje jej cechę samooczyszczania się. Wstępna obróbka powierzchni włókien materiału tekstylnego przeprowadzona w niepolimeryzującej plazmie stwarza możliwość wpływu za pomocą parametrów tej plazmy, głównie takich jak rodzaj i ciśnienie gazu niepolimeryzującego, gęstość mocy wyładowania jarzeniowego oraz częstotliwość wyładowania, na gęstość i naturę centrów kondensacji dla nakładanego w dalszej kolejności plazmowego polimeru krzemooorganicznego, który narasta na centrach w sposób globularny. Dobranie odpowiedniej struktury centrów kondensacji pozwala na uzyskanie hierarchicznej nanostruktury globularnej plazmowego polimeru krzemooorganicznego, który jednocześnie charakteryzuje się wysoką hydrofobowością co spełnia warunki zarówno morfologiczne, jak też hydrofobowe powierzchni, wymagane dla wystąpienia efektu lotosu.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia obraz z mikroskopii SEM powierzchni włókna komercyjnej tkaniny poliestrowej nie poddanej obróbce w plazmie, fig. 2 – obraz powierzchni włókna tej tkaniny po naniesieniu warstwy hydrofobowej, bez wstępnej obróbki plazmą, natomiast fig. 3 – obraz powierzchni włókna tej tkaniny po obróbce wstępnej plazmą i naniesieniu warstwy hydrofobowej.

Przykład I

Próbkę tkaniny poliestrowej umieszczono w dwuelektrodowym reaktorze plazmowym z wyładowaniem o częstotliwości radiowej (RF) 13,56 MHz, bezpośrednio na zasilanej elektrodzie. Elektrody miały kształt kołowy i ich średnice były równe 100 mm, a odległość między nimi była równa 25 mm. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością 2,8 cm³/min, przy ciśnieniu w komorze reaktora 6,5 Pa, w czasie 5 min, stosując moc wyładowania równą 80 W. Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym prowadzono drugi etap – obróbkę plazmową stosując HMDSO jako prekursor, bez gazu nośnego, przy szybkości przepływu HMDSO 0,3 cm³/min, ciśnieniu w komorze reakcyjnej 2,7 Pa, w czasie 1 min przy mocy wyładowania 80 W.

Obrobiona plazmowo tkanina (fig. 3) wykazywała superhydrofobowość. Stwierdzono, iż kąt zwilżania wodą tkaniny był równy $160 \pm 4^\circ$ (dla kropli o objętości 5 μ l), zaś kąt ześlizgu kropli wody (o objętości 50 μ l) z obrobionej plazmowo powierzchni był równy $7 \pm 1^\circ$. Po przeprowadzeniu 5-ciokrotnego prania obrobionej plazmowo próbki, z zastosowaniem wodnych roztworów typowych detergentów, wartość kąta zwilżania pozostawała niezmienną w granicach błędów pomiaru, co świadczyło o dużej trwałości dokonanej modyfikacji.

Tymczasem tkanina przed obróbką (fig. 1) wchłaniała natychmiast położoną na jej powierzchni kroplę wody, zaś tylko po obróbce w plazmie HMDSO w warunkach jak w przykładzie, bez obróbki wstępnej (fig. 2) wykazywała kąt zwilżania równy $146 \pm 2^\circ$.

Przykład II

Próbkę tkaniny poliestrowej umieszczono w reaktorze stosowanym w przykładzie I. Zarówno pierwszy, jak i drugi etap procesu obróbki prowadzono tym razem w warunkach stacjonarnych (bez przepływu gazów i prekursora). Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym wypełniono ją argonem do ciśnienia równego 20 Pa. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę przy mocy wyładowania 20 W przez 20 min. Po zakończeniu obróbki wstępnej komorę odpompowano ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, następnie napełniono ją TMS jako prekursorem o ciśnieniu cząstkowym 10 Pa oraz tlenem o ciśnieniu cząstkowym 17 Pa – razem całkowite ciśnienie wyjściowe w komorze równe było 27 Pa. Drugi etap procesu prowadzono przez 1 min przy mocy wyładowania 20 W.

Obrobiona plazmowo tkanina wykazywała kąt zwilżania wodą równy $164 \pm 1^\circ$ (5 μ l), natomiast kąt ześlizgu kropli wody (50 μ l) był równy $4,8 \pm 0,5^\circ$.

Przykład III

Do obróbki tkaniny poliestrowej stosowano reaktor jak w przykładzie I, z tym jednak, że plazma generowana była w nim wyładowaniem o częstotliwości akustycznej (AF) 40 kHz. Obróbkę plazmową prowadzono w warunkach stacjonarnych. Próbkę tkaniny poliestrowej umieszczono na zasilanej elektrodzie. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym wypełniono ją tlenem do ciśnienia 20 Pa i prowadzono obróbkę wstępną przy mocy wyładowania 80 W przez 20 min. Po jej zakończeniu komorę odpompowano ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, napełniono ją HMDSO jako prekursorem uzyskując ciśnienie w komorze równe 25 Pa i prowadzono drugi etap – obróbkę plazmą przez 1 min przy mocy wyładowania równej 80 W.

Obrobiona plazmowo tkanina wykazywała kąt zwilżania wodą równy $157 \pm 3^\circ$ (5 μ l) oraz kąt ześlizgu kropli wody (50 μ l) równy $9 \pm 1^\circ$.

Przykład IV

Próbkę tkaniny poliestrowej umieszczono w środku komory rezonansowej o objętości 200 cm³ reaktora plazmowego z wyładowaniem mikrofalowym o częstotliwości 2,45 MHz. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. Pierwszy etap procesu obróbki plazmowej prowadzono w argonie przepływającym z szybkością 1,6 cm³/min i przy ciśnieniu w komorze reaktora 45 Pa, w czasie 5 min, stosując moc wyładowania równą 100 W. Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym prowadzono drugi etap obróbki plazmowej stosując mieszaninę TMS jako prekursora oraz tlenu jako gazu nośnego. Szybkość przepływu TMS wynosiła 1,2 cm³/min, natomiast tlenu – 1,0 cm³/min. Całkowite ciśnienie początkowe w komorze równe było 19 Pa. Obróbkę prowadzono przez 1 min przy mocy wyładowania równej 100 W.

Tkanina po obróbce wykazywała kąt zwilżania wodą równy $154 \pm 1^\circ$ (5 μ l) oraz kąt ześlizgu kropli wody (50 μ l) około $10 \pm 1^\circ$.

Przykład V

Próbkę komercyjnej tkaniny poliamidowej umieszczono w reaktorze stosowanym w przykładzie I. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. W pierwszym etapie prowadzono ob-

robkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością $2,8 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora $6,5 \text{ Pa}$, stosując moc wyładowania równą 80 W . Obróbkę tę prowadzono 4 razy po 10 min w odstępach co 20 min. Procedura ta miała na celu, poza wytworzeniem centrów kondensacji dla nakładanej następnie warstwy polimeru plazmowego, oczyszczenie powierzchni włókien z modyfikującej ją substancji nałożonej przez producenta tkaniny. Tak przygotowaną powierzchnię poddano w kolejnym etapie obróbki działaniu plazmy generowanej w mieszaninie TMS jako prekursora oraz tlenu. Szybkość przepływu TMS wynosiła $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, natomiast tlenu – $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Całkowite ciśnienie wyjściowe w komorze było równe $4,5 \text{ Pa}$. Obróbkę prowadzono przez 80 s przy mocy wyładowania równej 80 W .

Obrobiona plazmowo tkanina wykazywała kąt zwilżania wodą równy $158 \pm 4^\circ$ ($5 \mu\text{l}$), natomiast kąt ześlizgu kropli wody ($50 \mu\text{l}$) był równy $4,7 \pm 0,5^\circ$. Parametry te wskazują na uzyskanie efektu lotosu na obrobionej tkaninie. Tkanina przed obróbką wykazywała kąt zwilżania równym jedynie $134 \pm 1^\circ$, a kąt ześlizgu z jej powierzchni był większy niż 14° .

Przykład VI

Obróbce plazmowej poddano tkaninę bawełnianą wybielaną, która charakteryzowała się całkowitą zwilżalnością i natychmiastowym wchłanianiem położonych na jej powierzchni kropli wody. Próbkę tej tkaniny umieszczono w reaktorze stosowanym w przykładzie I. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia $0,2 \text{ Pa}$. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością $2,8 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora $6,5 \text{ Pa}$, w czasie 10 min, stosując moc wyładowania równą 80 W . Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia $0,2 \text{ Pa}$, po czym prowadzono drugi etap – obróbkę plazmową stosując mieszaninę TMS jako prekursora oraz tlenu. Szybkość przepływu TMS wynosiła $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, natomiast tlenu – $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Całkowite ciśnienie wyjściowe w komorze było równe $4,5 \text{ Pa}$.

Obróbkę prowadzono przez 80 s przy mocy wyładowania równej 80 W . Tkanina bawełniana po przeprowadzonej obróbce wykazywała kąt zwilżania równy $154 \pm 2^\circ$ ($5 \mu\text{l}$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania superhydrofobowej nanostruktury na powierzchni materiałów tekstylnych, w którym wykorzystuje się wstępną obróbkę powierzchni plazmą oraz metodę wytwarzania warstwy hydrofobowej w drodze polimeryzacji plazmowej, przy użyciu niskociśnieniowej i nierównowagowej plazmy, **znamienny tym**, że powierzchnię materiału tekstylnego, przed procesem polimeryzacji plazmowej, poddaje się działaniu plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej, radiowej lub mikrofalowej, o gęstości mocy $50\text{--}1000 \text{ kW/m}^3$, w niepolimeryzującym gazie roboczym, w warunkach stacjonarnych lub przy przepływie gazu roboczego korzystnie z prędkością $0,1\text{--}100 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu początkowym $1\text{--}150 \text{ Pa}$, a następnie tak przygotowany materiał tekstylny poddaje się obróbce plazmą generowaną przy wyładowaniu jarzeniowym o podanych wyżej parametrach w obecności par prekursora polimeryzacji plazmowej i ewentualnie gazu nośnego, w warunkach stacjonarnych przy ciśnieniu cząstkowym prekursora $0,5\text{--}50 \text{ Pa}$ i ciśnieniu cząstkowym gazu nośnego $0\text{--}100 \text{ Pa}$ lub przy przepływie par prekursora z prędkością $0,01\text{--}10 \text{ cm}^3/\text{min}$ i gazu nośnego z prędkością $0\text{--}100 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy całkowitym ciśnieniu początkowym $1\text{--}150 \text{ Pa}$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się plazmę generowaną przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej korzystnie $20\text{--}100 \text{ kHz}$, przy wyładowaniu o częstotliwości radiowej korzystnie $13,56 \text{ MHz}$ lub przy wyładowaniu o częstotliwości mikrofalowej korzystnie $2,45 \text{ GHz}$.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie obróbki powierzchni przed procesem polimeryzacji plazmowej jako gaz niepolimeryzujący korzystnie stosuje się argon, tlen lub tetrafluorometan.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie polimeryzacji plazmowej jako gaz nośny korzystnie stosuje się argon lub tlen, zaś jako prekursor stosuje się pary związków krzemooorganicznych, korzystnie heksametylodisiloksanu, tetrametoksylsilanu, tetraetoksylsilanu, tetrametylosilanu.

Rysunki

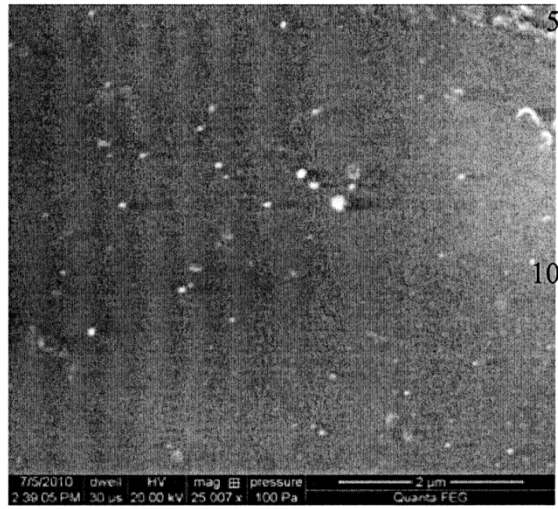


Fig. 1

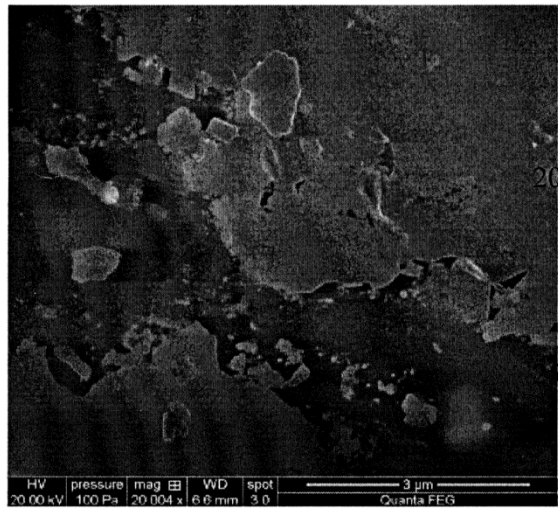


Fig. 2

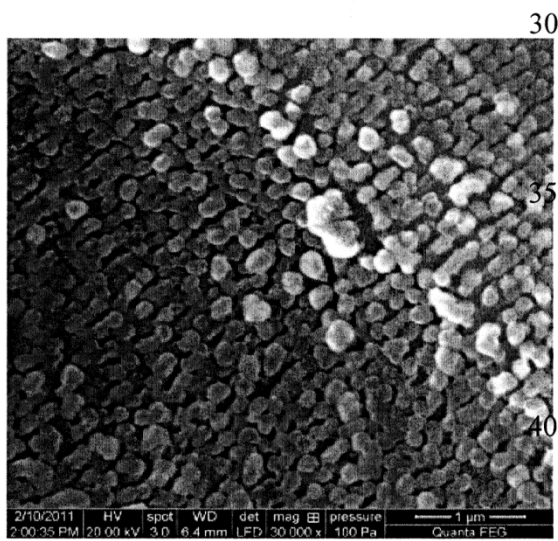


Fig. 3

