

TESIS DOCTORAL

Topografía Inducida en Recubrimientos a partir de Híbridos y Compuestos Sílice/Polímero: Superhidrofobia, Transparencia y Estabilidad Mecánica

Raquel de Francisco Rivas

MADRID, 2013



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Departamento de Química-Física de Polímeros



TESIS DOCTORAL

**Topografía Inducida en Recubrimientos a
partir de Híbridos y Compuestos
Sílice/Polímero: Superhidrofobia,
Transparencia y Estabilidad Mecánica**

Raquel de Francisco Rivas

MADRID, 2013



**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Departamento de Química-Física de Polímeros**



**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada**

TESIS DOCTORAL

Topografía Inducida en Recubrimientos a partir de Híbridos y Compuestos Sílice/Polímero: Superhidrofobia, Transparencia y Estabilidad Mecánica

Memoria presentada para optar al grado de Doctor Europeo por:

Raquel de Francisco Rivas

MADRID, 2013

Directoras: Dra. Pilar Tiemblo Magro. Científico titular

Dra. Nuria García García. Científico titular

Tutor: Raúl José Martín Palma. Profesor titular



**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Departamento de Química-Física de Polímeros**



**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada**

Para mi happy family.

*“Hay tanto por delante, tantos muros que vencer, mil
páginas en blanco que están esperándote.
Dibuja tu camino, colorea lo que ves, todo es tan
imposible como tu quieras creer...”*

Bongo Botrako.

En primer lugar, agradezco la financiación recibida del subprograma JAE-Predoc de ayudas para el desarrollo de Tesis Doctorales en el marco del programa «Junta para la Ampliación de Estudios (REF: BOE-A-2008-20481) del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España

La presente Tesis Doctoral representa el fin y el comienzo de una nueva etapa de mi vida, por lo que quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todo aquel, quien de una u otra manera, me ha acompañado durante esta aventura que termina.

Para empezar, quiero agradecer a mis directoras de Tesis; Nuria y Pilar, la oportunidad para realizar este trabajo, su activa participación en mi formación, que considero ha sido enriquecedora, la confianza que han depositado en mí, su ilusión, su gran optimismo, su alegría, su ayuda y comprensión. Mil gracias también por aguantar mis quejas, sobretodo en la última etapa.

From my stays in Dresden (May-July 2011 and 2012), I would like to express my gratitude to Dra. Synytska who gave me the opportunity of working in her lab. Allá, thank you so much for your help, advices and for your kindness. In General, I want to say thank you to people in IPF who helped me too much.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento al resto de mi grupo HEMPOL, grandes personas que han hecho posible que el trabajo diario sea más ameno; Julio, Alberto, Mario, Esperanza, Tomás, Quique, Antonio, y Mari mar. Al Dr. Julio Guzmán por sus lecciones, consejos y preocupación por nosotros. A Alberto, mi compi desde el inicio, por mantener esa sonrisa en su cara (que espero que no cambie nunca), por estar ahí siempre que lo he necesitado y aguantar mis desahogos. Te deseo mucha suerte! .Al Dr. Hoyos o mejor conocido como Mario Curie, agradecerle sin duda su ánimo, apoyo, comprensión y por estar dispuesto siempre a escucharme (y yo a él ...). Tengo que reconocer que tú también me has aportado mucho, por todo eso te debo muchas

cañas que algún día te pagaré. Mil gracias!!!. A Tomás, el último en llegar, gracias por tantas charlitas en el despacho. A Quique por su efectividad y a Esperanza por ayudarme sobretodo en el inicio de esta aventura.

De forma general quería dar las gracias a todas las estupendas personas que forman parte del Departamento de Química-Física de Polímeros (y allegados), que con su entusiasmo y buenas manos en la cocina han llenado de alegría (y estómagos) multitud de días en estos años. Gracias!!!

No quiero olvidar mi agradecimiento a las personas que pertenecen o pertenecieron al servicio de caracterización del ICTP: Carolina, David, Gema, Mónica, Marga, Isabel, Lautaro, Carlos, Justyna, Nacho, Esther...). Sin su ayuda y dedicación este trabajo no habría sido posible.

También me gustaría agradecerle a la Dra. Marta Fernández su amabilidad y disponibilidad para poder llevar a cabo las medidas de DLS, gracias por dejarme pasar tantos días en tu despacho Marta.

A los chíc@s de mi "otro departamento" en el ICTP; los que todavía están: Laura Jiménez, Mario, Iván, Nicoletta, Alicia, Marta Alonso, Inma y los que se fueron; Leandro, Natacha, Mar, Rosa, Camilo, Mary luz, Laura DG, Irene, Nicolás... por tantas comidas y risas juntos. Gracias por hacerme sentir una más de vosotros y especialmente agradecerse a Nat, que con su energía y compañía me ha deleitado tanto.

Otro apoyo fundamental durante estos años, ha sido Sandra. No encuentro las palabras apropiadas para describir lo que ha significado tu presencia para mí en el ICTP, Simplemente gracias pequeña!!.

A la gente de la UAH; Jorge, Rober, Bea y Camino por su alegría, apoyo y comprensión porque todos han pasado o pasarán por la misma situación. Y a Curro porque fue mi primer mentor y eso nunca se olvida.

También quiero dar las gracias de corazón a mis amigas fuera del ICTP. En primer lugar a mis “químicosas”: Mari Jose, Alba, Cristina y Vero, por que esta aventura madrileña realmente comenzó cuando os conocí en la uni, donde tengo tantos maravillosos recuerdos con vosotras y con Ángela, mi gran compi de piso que me ha cuidado tanto. Gracias por vuestro ánimo, apoyo incondicional y sobre todo por vuestra amistad, porque sé que “aquí siempre habrá buena química”.

Y a mis “adnamantinas”: Ana, Cris, Leyre, Yol, Laura, Esther, Rocío, Merche y muy especialmente a la Dra. Salvachúa y a la cuasi doctora Gallardo por que ellas saben bien que es una Tesis Doctoral y por nuestra eterna amistad. Gracias chicas y que viva la villa maravilla!!!.

Estos dos últimos párrafos son los más emotivos para mí, y es que de alguna manera, quiero dejar claro un especial agradecimiento a mi familia (mi happy family). A mis hermanos; Laura y Diego pero sobretodo a mis padres, que son el pilar fundamental en mi vida. Gracias por darme todo sin pedir nunca nada a cambio, gracias por enseñarme a ser la persona que soy y gracias porque sé que siempre puedo contar con vosotros. Sabéis que sin vuestro apoyo nunca habría llegado hasta aquí. Gracias de corazón. Amigui, gracias por aguantarme estos dos años, eres una excelente compi de piso y la mejor de las hermanas, ánimo que lo conseguirás!! Os quiero!!!.

Y por último, Leandro; lo mejor que me ha pasado en estos años en Madrid y espero que siga así durante muchos más. Porque esta Tesis ha merecido la pena solo por el simple hecho de haberte conocido. ¿Cómo te puedo dar las gracias por todo tu ánimo, apoyo y amor?, pues la respuesta es fácil; de la única forma que sé: QUERIÉNDOTE cada día más. Sabes que desde DD hasta el fin del mundo. Gracias por ser así!!



*GLOSARIO DE
TÉRMINOS*

*GLOSSARY OF
TERMS*



Abreviatura Abbreviation	Descripción Description
A200	Nanopartículas de sílice (12 nm) Silica nanoparticles (12 nm)
AFM	Microscopia de fuerza atómica Atomic Force Microscopy
A_{sur}	Area superficial teórica Theoretical surface area
BET	Método de Brunauer-Emmet-Teller Brunauer-Emmet-Teller method
C	Quimisorción Chemisorption
C%	Porcentaje de carbono Carbon percentage
Cel	Membrana de acetato y nitrato de celulosa Acetate and Nitrate cellulose membrane
CFA	Capacidad de formación de película continua Ability to form a continuous film
CL	Longitud de cadena Chain length
CP	Polarización Cruzada Cross Polarization
D	Región espectral ^{29}Si CP/MAS NMR (entre -10 ppm y -22 ppm) Region in ^{29}Si CP/MAS NMR spectra (between -10 ppm and -22 ppm)
DBLT	Dibutil dilaurato de estaño Dibutyl tin dilaurate
DLS	Dispersión dinámica de luz Dynamic Light Scattering
DSC	Calorimetría diferencial de barrido Differential Scanning Calorimetry
DRX	Difracción de rayos X X Ray Diffraction
EG50	Nanopartículas de sílice (40 nm) Silica nanoparticles (40 nm)
ETH	Etanol Ethanol
FD	Dimensión Fractal Fractal Dimension

FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Reflectancia total atenuada. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy. Attenuated Total Reflectance
H	Homogeneidad y continuidad Homogeneity and continuity
H1, H2,H3	Niveles de hidratación de A200 Hydration degrees of A200
IPA	Isopropanol Isopropyl alcohol
MAS	Rotación en el ángulo mágico Magic Angle Spinning
M _n	Peso molecular promedio en número Number average molecular weight
M _w	Peso molecular promedio en peso Weight average molecular weight
MFC	Microfibras de celulosa Cellulose Microfibers
MTMS	Metiltrimetoxisilano Methytrimetoxisilane
RMN/NMR	Resonancia Magnética Nuclear Nuclear Magnetic Resonance
OM%	Porcentaje de materia orgánica Organic Matter Percentage
OMc%	Porcentaje de materia orgánica crítica Critic Organic Matter Percentage
P	Fisisorción Physisorption
Pdi	Polidispersidad en DLS Polydispersity in DLS
PDI	Polidispersidad Polydispersity
PDMS	Polidimetilsiloxano Polydimethylsiloxane
PE	Polietileno Polyethylene
PMMA	Polimetacrilato de Metilo Polytmethylmethacrylate
PFO	Polifluoreno (Poli (9,9 dioctilfluoreno)) Polyfluorene (Poly (9,9-dioctylfluorene))
PTSA	Acido p-Toluensulfónico p-Toluenesulfonic Acid

Q (Q ² , Q ³ , Q ⁴)	Región espectral ²⁹ Si CP/MAS NMR (entre -90 ppm y -100 ppm) Region in ²⁹ Si CP/MAS NMR spectra (between -90 pmm and -110 ppm)
RES	Pintura (resina acrílica) Paint (acrylic resin)
Rq	Rugosidad cuadrática media Roughness mean square
rs	Factor de rugosidad Roughness factor
S	Micropartículas de sílice sintetizadas en el laboratorio Lab-made silica microparticles
S _{BET}	Superficie específica determinada mediante el Método de Brunauer-Emmet-Teller Specific surface area determined by Brunauer-Emmet-Teller Method
S-CH ₂ Cl ₂	Extracción por Soxhlet con diclorometano Soxhlet extraction with dichloromethane
SEM	Microscopía electrónica de barrido Scanning Electron Microscopy
S _{int}	Superficie de sílice interfacial teórica por gramo de micro/nano compuesto Theoretical interfacial silica surface per gram of micro/nano composite
S-IPA	Extracción por Soxhlet con isopropanol Soxhlet extraction with isopropyl alcohol
T	Temperatura Temperature
T (T ² , T ³)	Región espectral ²⁹ Si CP/MAS NMR (entre -54 ppm y -69 ppm) Region in ²⁹ Si CP/MAS NMR spectra (between -54 pmm and -69 ppm)
t	Tiempo Time
T ₁₀	Temperatura a la cual se ha producido un 10% de la pérdida de peso Temperature of 10% weight loss
T ₅₀	Temperatura a la cual se ha producido un 50% de la pérdida de peso Temperature of 50% weight loss
T _c	Temperatura de cristalización Crystallization Temperature
T _{cf}	Temperatura de cristalización fría Cold Crystallization Temperature
T _f	Temperatura de fusión Melting Temperature
T _g	Temperatura de transición vítrea Glass Transition Temperature
T _{max}	Temperatura del máximo de la derivada de la pérdida de peso Maximum Decomposition Rate Temperature

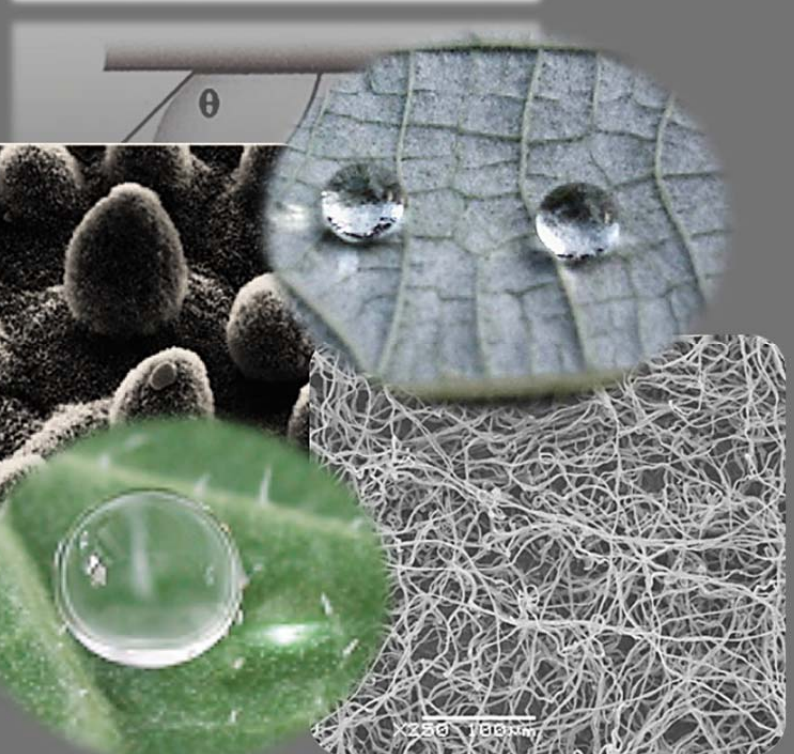
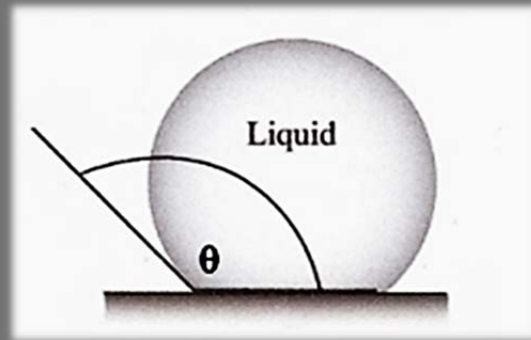
T%	Porcentaje de transmitancia Transmittance Percentage
TEOS	Tetraetoxisilano Tetraethylortosilicate
TGA	Análisis termogavimetrico Thermogravimetric Analysis
Tol	Tolueno Toluene
UV	Ultravioleta Ultraviolet
W	Papel Whatman Whatman paper
wt%	Porcentaje en peso Weight percentage
Z _{average}	Tamaño medio por DLS Average Size by DLS

Caracteres griegos Greek characters	Descripción Description
ΔH_c	Entalpía de cristalización Crystallization Enthalpy
ΔH_{cf}	Entalpía de cristalización fría Cool Crystallization Enthalpy
ΔH_f	Entalpía de cristalización Crystallization Enthalpy
$\Delta H_{f100\%}$	Entalpía de cristalización (100% cristalino) Crystallization enthalpy(100% crystalline)
$\Delta\theta$	Histéresis del ángulo de contacto Contact angle hysteresis
α	Ángulo de deslizamiento Roll off angle
β	Polimorfo del PFO Polymorph of PFO
γ	Energía superficial Surface energy
λ	Longitud de onda Wavelength
$\lambda_{m\acute{a}x}^{abs}$	Longitud de onda máxima de absorción Maximum absorption wavelength
$\lambda_{m\acute{a}x}^{emi}$	Longitud de onda máxima de emisión Maximum emission wavelength
θ	Ángulo de contacto Contact angle
θ_w	Angulo de contacto de agua Water contact angle
θ_{adv}	Angulo de contacto en avance Advance contact angle
θ_{rec}	Angulo de contacto en retroceso Receding contact angle
θ_D	Angulo de contacto de diiodometano Diiodomethane contact angle

Indice General / General Index:

1. General introduction	1
2. Chapter I : <i>Soft</i> organosilica system	25
3. Chapter II : Coatings from <i>soft</i> organosilica	77
4. Capítulo III: Recubrimientos a partir de organosílices <i>duras</i>	111
5. Capítulo IV : Recubrimientos superhidrófobos a partir de PMMA	160
6. Capítulo V : Recubrimientos superhidrófobos a partir de PDMS	204
7. Capitulo VI : Aplicaciones de los sistemas desarrollados.....	234
8. Conclusiones Generales/General Conclusions.....	272
9. Apéndice de Materiales y Técnicas Instrumentales	279
10. Appendix I	295

GENERAL INTRODUCTION



Contents:

1. Surface wettability.....	5
2. Background.	
2.1. The discovery of surface superhydrophobicity.....	7
2.2. Classical wetting models on a solid surface.	11
3. Methods to fabricate superhydrophobic surfaces.	14
4. Motivation and objectives.....	19
5. Methodology.....	20
6. Bibliography.....	21

1. Surface wettability

Nowadays, the design of surfaces with special wetting properties such as superhydrophobicity¹⁻⁶ arises much interest because of their applications as self-cleaning, low friction and antifouling surfaces⁷⁻¹⁰. This property offers interesting service in various fields, for instance, construction, textile, automotive, optics, biotechnology, marine, aerospace, solar cells, paints or adhesives. Surface hydrophobicity is generally determined by measuring the angle formed by a drop of water standing on a surface. This contact angle, θ , is geometrically defined as the angle formed by the liquid at the three phase boundary where the liquid, gas and solid intersect, as illustrated in Figure GI-1.

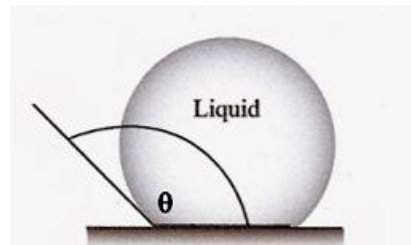



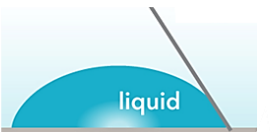

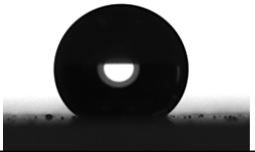
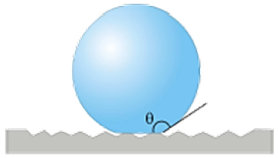
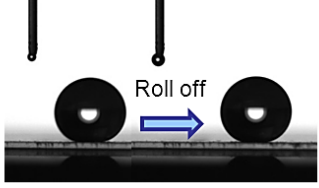
Figure GI-1: Geometrical definition of the contact angle of a liquid on a solid.

A classification of surface wettability according to water contact angle appears in Table GI-1. If the contact angle is $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$, water wets the surface, and these are considered to be hydrophilic surfaces. By contrast, if the contact angle value is $\theta > 90^\circ$ water does not wet the surface and it is considered to be hydrophobic. When the water contact angle exceeds 120° the surface is called ultrahydrophobic.

However, when dealing with hydrophobic behaviour, it is mandatory to define the conditions, static or dynamic, under which the contact angles were determined. Contact angles observed under static and dynamic conditions usually do not coincide. Not only, under dynamic conditions, the contact angle is almost always different depending on whether the liquid is advancing on the surface, θ_{adv} , or receding on it, θ_{rec} . Dynamic conditions are produced for example, when the drop is moving on the surface or when its volume is increasing (advancing) or decreasing (receding), both situations are illustrated in Figure GI-2. The theoretical value of the static angle in equilibrium, θ_w , is in between θ_{adv} and θ_{rec} . The difference between θ_{adv} and θ_{rec} is called contact angle hysteresis, $\Delta\theta$, which provides a measure of the *stickiness* of the surface. High values of $\Delta\theta$ imply that water droplets are adhered to the surface. A surface will be considered as superhydrophobic surface when not only its $\theta_w \geq 150^\circ$ but also low values of hysteresis ($\Delta\theta \leq 10^\circ$) are found. If $\Delta\theta=0$, the water drops will roll

easily over the surface (see Table GI-1), what is called *pearl bouncing droplet* behaviour¹¹. Thus, the value of hysteresis is crucial when it comes to classify a surface as superhydrophobic.

Table GI-1: Classification of wettability according to water contact angle.

Water Contact Angle	Wetting Condition	
$\theta = 0^\circ$	Complete wetting <u>Superhydrophilic</u>	
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Incomplete wetting <u>Hydrophilic</u>	
$90^\circ \leq \theta < 120^\circ$	Incomplete wetting <u>Hydrophobic</u>	
$\theta \geq 120^\circ$ $\Delta\theta > 10^\circ$	No wetting <u>Ultrahydrophobic</u>	
$\theta \geq 150^\circ$ $\Delta\theta \leq 10^\circ$	No wetting <u>Superhydrophobic</u>	
$\theta \geq 150^\circ$ $\Delta\theta = 0^\circ$	No wetting <u>Pearl bouncing droplet behaviour</u>	

Furthermore, the sliding angle or roll-off angle, α , is often used to define superhydrophobic state. This angle corresponds to the inclination of the surface and it is defined as the angle at which for the water drop rolls off. θ_{adv} and θ_{rec} can be determined both when increasing/decreasing the drop volume (Figure GI-2a) or in a tilted surface profile as Figure GI-2b shows.

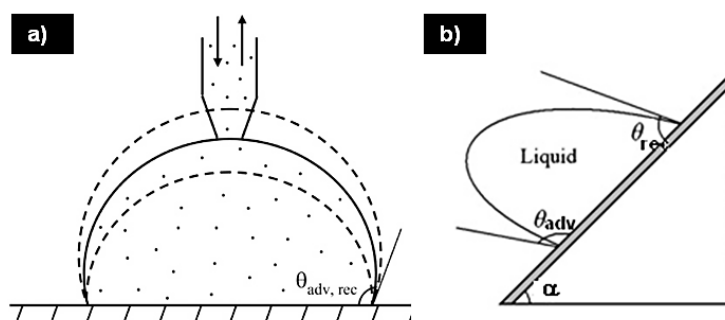


Figure GI-2: a) Liquid droplet in contact with a surface. When liquid is added or removed, advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles can be measured, respectively and b) tilted surface profile, sliding angle, α ¹².

2. Background

2.1. The discovery of surface superhydrophobicity

It is well known that chemical composition, which determines surface free energy, is a decisive factor on wettability¹³. Lowering the surface energy via chemical modification with appropriate groups can decrease the wettability of a given surface, though this hydrophobization has clear limits. For example, fluorinated surfaces were reported to possess the lowest free energy and the highest hydrophobicity, which on a flat surfaces means that a maximum water contact angle of about 120° can be reached¹⁴. Thus, this is the limit of *chemical hydrophobicity*.

However, it has for long been known that rough surfaces can show water contact angles over 120° . The study and research on highly hydrophobic surfaces dates back to the last century, and the basic ideas of superhydrophobicity were developed by Wenzel¹⁵ and Cassie and Baxter¹⁶ decades ago. The former established the decisive effect of surface roughness on the wetting properties of a surface, while the latter studied the wetting behavior of porous surfaces. Nevertheless, it was a Langmuir publication by Onda *et al.*¹⁷ that in 1996 marked the onset of the increase of the number of articles published on this topic. In this work, the authors showed how the water contact angle on alkylketene dimer (AKD) increased from 109° when AKD surface was flat, to 174° when the surface was rough, being the roughness derived from the fractal growth of the dimer. The authors attributed the peculiar water behavior to the fractality of the surface morphology.

By searching in the ISI Web of Knowledge using the topic of *superhydrophobic* or *superhydrophobicity*, an accelerated increase of the number of papers is observed, indicating a high level of interest in this topic due to its numerous applications. Figure GI-3 gathers the number of published papers related to *superhydrophobic* since 1996.

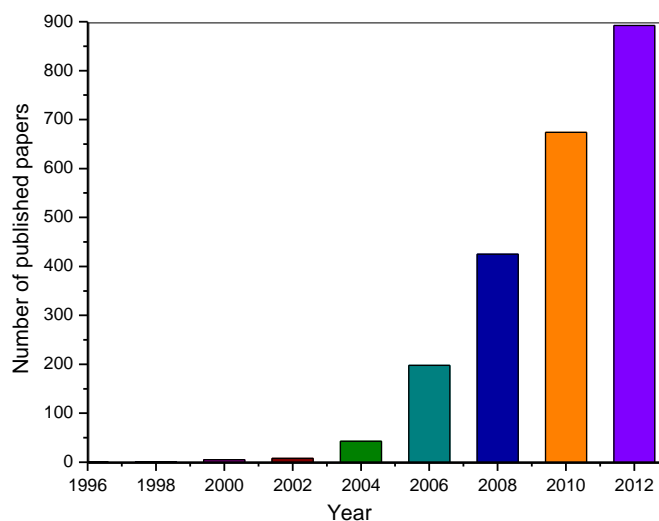


Figure GI-3: Published papers related to *superhydrophobic* or *superhydrophobicity* in WOK since 1996.

Though the existence of water repellent surfaces had for long been known, and though Onda *et al.* showed the possibility to produce super water repellent surfaces, the precise roughness features deriving in super water repellency were not known. The revolution in this research topic was the result of the discovering of the so-called *Lotus Effect*¹⁸ by Barthlott and Neinhuis in 1997. The *Lotus Effect* is the ability that the Lotus leaves have to remain clean in the very humid and muddy ecosystems where they grow. This self-cleaning behaviour is accomplished thanks to the superhydrophobicity of the leaf's surface that makes water droplets roll off dragging away all rubbish with them. Studying the Lotus leaf surface, these authors found that it has a very characteristic rough structure made of micrometric pillar-like wax hydrophobic crystals, which induce the final superhydrophobic behaviour. Figure GI-4 shows a water droplet deposited on a Lotus leaf and a Scanning Electron Microscopy (SEM) image of the Lotus leaf surface. Barthlott and Neinhuis correctly attributed the self-cleaning ability of these leaves to their surface chemistry and structure, and envisaged its technological importance.

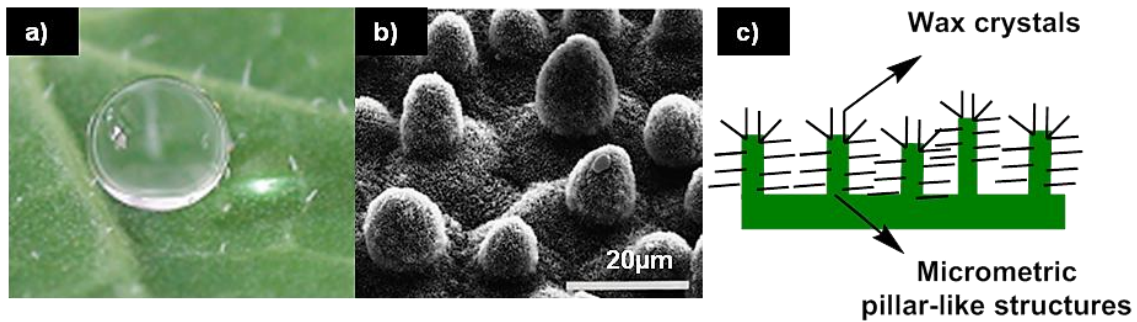


Figure GI-4: a) Water droplet deposited on a Lotus leaf, b) SEM image of the surface structures on the Lotus leaf¹⁸, and c) scheme of the surface topography of the Lotus leaf.

In a second work, Neinhuis and Barthlott¹⁹ studied a large number of water repellent leaves and concluded that the evenly distributed valleys and mountains in the microscale (papillae) (see Figure GI-4b) guarantee that the available contact area for water is minimized while the hydrophobic nanorods (wax crystals) on the whole surface prevent the penetration of water into the valleys, thus a roughness in two scales, *dual-size* roughness is necessary to achieve superhydrophobicity.

Lotus leaves and Onda's work demonstrated that there exist super water repellent surfaces. Since this discovery, the investigation in the area of superhydrophobicity has been focused on finding the relationship between the value of water contact angle on a given surface and its surface topography.

From the moment when the *Lotus Effect* was clarified, great efforts to understand the surface structures of different examples present in the Nature, in plants and animals, showing this or others peculiar properties^{12,20-24} have been made. Figure GI-5 shows the special structures found for some examples in Nature. Gecko skin¹² (Figure GI-5a) is composed of a complex hierarchical structure of lamellae and branches²⁵ that allow them to climb vertical surfaces at speeds over $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, with the capability to attach or detach their toes in milliseconds. Some insects (Figure GI-5b) are able to stand and walk quickly on the water surface due to their superhydrophobic legs formed by a large numbers of oriented tiny hairs with fine nanogrooves and covered with cuticle wax²⁶. Rice leaves (Figure GI-5c) are superhydrophobic, and water droplets cannot wet them²¹. The SEM image of Figure GI-5c indicates a binary structure (micro-and nanostructure) on its surface that is similar to the Lotus leaf. Finally, the shark skin (Figure GI-5d), which is Nature's answer for a low drag surface²⁷, is covered by very small individual tooth-like scales called dermal denticles (little skin teeth), ribbed with longitudinal grooves (aligned parallel to the local flow direction of the water). This

structure reduces the formation of vortices present on a smooth surface, resulting in water moving efficiently over their surface.

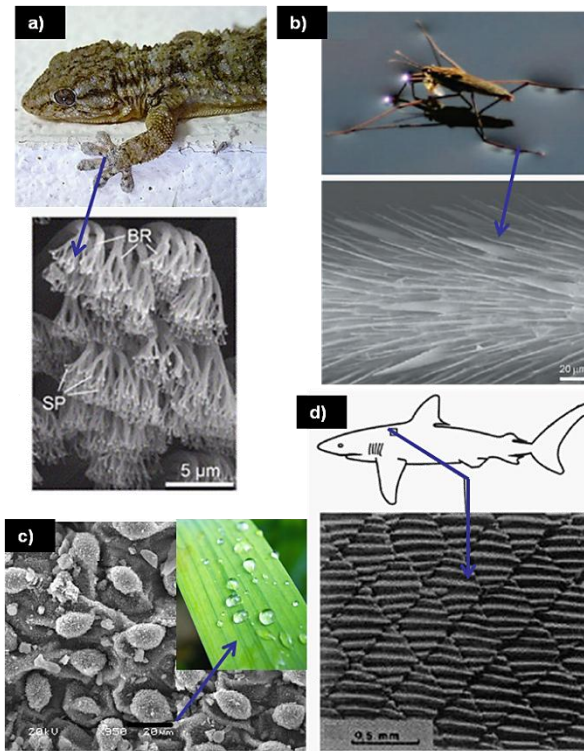


Figure GI-5: Images of some examples from Nature: a) Gecko and a SEM micrograph of the skin of its legs²⁵, b) pond skater walking on water and a SEM micrograph of its legs²⁶, c) SEM image of the rice leaf²¹, and d) SEM micrograph showing the structure of the shark skin²⁷.

All these studies strongly suggest that the key issue seemed to be not fractality as claimed by Onda *et al.*, but the existence of roughness at two scales, i.e micro and nano scale.

The last milestone in this topic appeared in 2007, when it was found that a micro/nano hierarchical structure is not a must in plant leaves displaying superhydrophobic behaviour. Good superhydrophobic properties were found in Ramee leaves and Chinese watermelon surface, both of which had no *dual-size* roughness but what is called a *unitary* structure²¹. SEM micrographs of these structures are shown in Figure GI-6. The implications of this finding are far-reaching, since this *unitary* microstructure is mechanically less fragile than the hierarchical structures and, in principle, experimentally more accessible. This discovery is crucial and builds a starting point in the development of the synthetic method to design superhydrophobic surfaces²⁴.

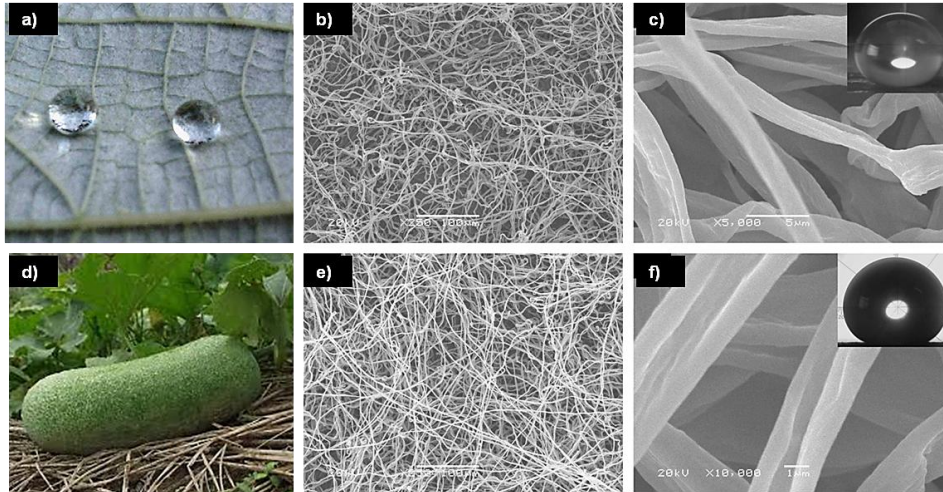


Figure GI-6: SEM images of natural superhydrophobic surfaces with *unitary* structure²¹. a) Image of water drops deposited on Ramee rear face, b) and c) SEM images of Ramee rear face with low and high magnifications, respectively, and the inset of c) is a water contact angle on it. d) Chinese watermelon, e) and f) SEM images of Chinese watermelon surface with low and high magnifications, respectively, and the inset of f) is the water contact angle on it.

2.2. Classical wetting models on a solid surface

Young's Equation

As described by Young²⁸, the contact angle of a liquid on a solid is a consequence of the balance between the cohesive and adhesive forces. He proposed to treat the contact angle of a drop of liquid placed on a solid flat surface as a balance of interfacial tensions solid/liquid, solid/air and liquid/air. The smaller the interaction between the solid and the liquid at the interface, the higher the contact angle is. The Young's Equation (Equation GI-1) relates interfacial tensions between the three phases: solid, liquid and air with contact angle,

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad \text{[GI-1]}$$

where γ_{SA} and γ_{LA} are the interfacial tensions of the solid and liquid against air and γ_{SL} is the interface energy between solid and liquid. θ_0 is the Young's angle. Figure GI-7 presents schematically the Young's Equation.

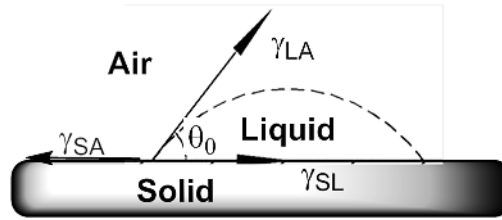


Figure GI-7 : A sketch map showing a simple derivation of Young's Equation using surface tension vectors for a liquid on a solid substrate.

The Young's Equation is only valid for ideal surfaces that are rigid, smooth, homogeneous, non-porous and chemically inert. Often, real surfaces are considered to be physically and chemically inert, rigid and non-porous; however they frequently have chemical and topographical surface defects which can't be ignored. Thus, others models have been developed to explain the wettability of real surfaces, for instance, Wenzel's Model or Cassie-Baxter's Model.

Wenzel's Model

In 1936 Wenzel¹⁵, was the first to introduce the concept of roughness in theoretical studies on wettability. He discussed the wetting theory in systems where water-repelling agents were used for textile applications. Wenzel modified Young's Equation considering surface roughness and established a relationship between the equilibrium contact angle θ and the intrinsic θ_0 or Young's angle. This relation is represented in the Equation GI-2,

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad \text{[GI-2]}$$

where r is the roughness factor, also called Wenzel's factor, and represents the ratio between the real area and the projected area of a surface, being $r = 1$ for completely smooth surfaces and $r > 1$ for rough surfaces.

A rough surface provides an additional interfacial area for spreading liquid; therefore its equilibrium contact angle will be different from the intrinsic contact angle. The additional area provided by the surface roughness causes an increase in the interfacial tension solid/liquid and hence, θ increases. The Wenzel's model predicts that increasing r the hydrophobicity does so, but it is not valid when the solid surface is porous or chemically multicomponent.

Cassie-Baxter's Model

Years later, Cassie and Baxter¹⁶ extended the Wenzel's analysis to porous surfaces. In a surface composed of two different materials (1 and 2), it can be supposed that the surface fraction of each of these materials, f_1 and f_2 will be characterized by its own contact angle. The contact angle for this heterogeneous surface is given by the Cassie-Baxter's Equation (Equation GI-3).

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{[GI-3]}$$

When the Cassie-Baxter Equation is used for the explanation of the superhydrophobicity phenomenon, it is supposed that the mixed surface is comprised of solid (material 1) and air pockets (material 2), with contact angles θ y 180° , respectively. The relative fractions of solid/liquid interface and air/liquid interface are denoted by f and $1-f$, respectively, and in this particular case the Cassie-Baxter Equation is written as Equation GI-4:

$$\cos \theta = f \cos \theta_0 - (1 - f) \quad \text{[GI-4]}$$

The value of f depends on r . In Wenzel's regime, the water droplets are on the surface in a wet-contact mode and as a result, there is a high hysteresis value. In contrast, in Cassie-Baxter's regime the water drop adopts a non-contact wet mode and it can roll off easily due to its low adhesion. In practice, there are many examples in which a transition exists between Wenzel and Cassie's regimes, where droplets can slide on the surface when it is tilted a certain angle.

Figure GI-8 summarizes⁴ the possible regimes that can be found when studying a superhydrophobic surface: a) Wenzel's regime, b) Cassie-Baxter's regime, c) *Lotus effect* (special case of Cassie-Baxter's regime), and d) Transitional state between Wenzel and Cassie-Baxter's regimes.

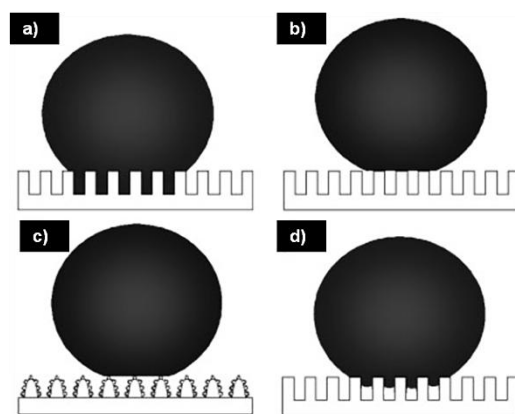


Figure GI-8: Possible states of a superhydrophobic surface; a) Wenzel's regime, b) Cassie-Baxter's regime, c) *Lotus effect* (special case of Cassie-Baxter's regime), and d) the transitional state between Wenzel and Cassie-Baxter's regimes⁴.

Although, both Cassie-Baxter's regime and the Wenzel's regime can show high static contact angles, only the Cassie-Baxter's regime can lead to a very low hysteresis. Therefore, reliable superhydrophobic surface requires Cassie-Baxter's state.

The models of Wenzel and Cassie-Baxter are more or less consistent with the observed data of many surfaces studied for the last 50 years. However, examples have been published in which these theories are not supported. Gao and McCarthy²⁹ provide experimental evidence suggesting that, contrary to what the models of Wenzel and Cassie assume, interfacial free energies (and thus contact area) do not govern wettability. They propose that wettability is governed solely by the three phase boundary at the contact lines, and that Cassie and Wenzel models are valid only as far as the surface at the contact line has the same characteristics as the surface at the contact area. Forces (and energies) to be considered are those required to move the contact lines and not those involving the whole contact area between the liquid and the solid.

From a practical viewpoint this new theory changes nothing as regards the design of superhydrophobic surfaces, though if the model by Gao were correct new technological implications might appear.

3. Methods to fabricate superhydrophobic surfaces

Inspired by superhydrophobic properties of Nature, many researchers have developed different methods to produce low surface energy surfaces with a topographic control at the micro/nano scales^{20-24,30-35}. Basically, two distinguished methodologies can be followed:

- To induce roughness in a material with low surface energy.
- To modify a rough surface with a low surface energy material.

On the other hand, the techniques which are commonly followed to create highly hydrophobic surface can be divided into two approaches: top-down and bottom-up, which are briefly described in what follows.

The diagram of Figure GI-9 summarizes the methodologies, materials, approaches and techniques which are commonly employed to fabricate superhydrophobic surfaces.

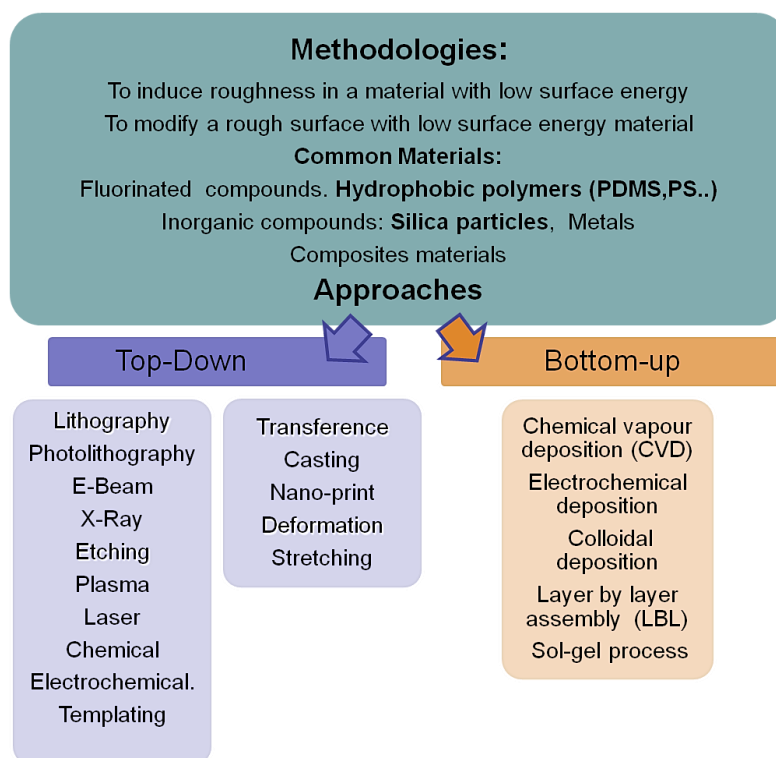


Figure GI-9: Methodologies, materials, approaches and techniques commonly employed to create highly hydrophobic surfaces.

Top-down Approach

The Top-down approach is a general term in microelectronics which refers to the manufacture of materials and devices by carving, casting, machining of materials with the necessary tools. Techniques such as **lithography**, **templating** or plasma **etching** are included within this approach. These techniques are based on the creation and control of topography on the surface of a material that frequently has low surface energy.

Lithography covers various surface preparation methods in which a design is transferred from one original matrix at the surface, allowing multiple copies. It usually employs a light source to radiate the matrix through a mask. Photolithography can be subdivided into different categories depending on the radiation used: UV, X-ray, electron beam or laser. The structural control of the surface, both the size and the geometry of the features, is achieved by this technique. In Figure GI-10 (a-d) a set of examples of superhydrophobic surfaces obtained by lithography are shown³³.

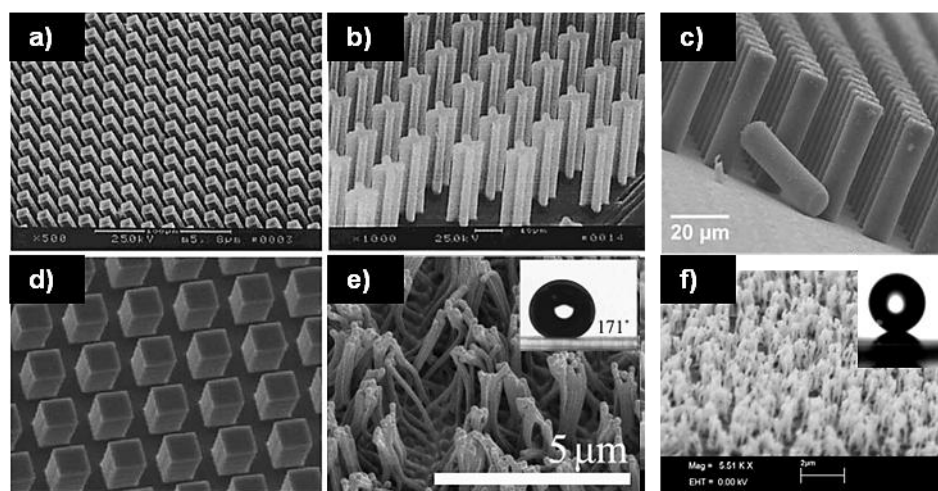


Figure GI-10: Examples of superhydrophobic surfaces prepared by a-d) lithography surface modification³³, e) Templating³⁶, and f) Etching³⁷.

A copy of any rough surface can be obtained by filling an original mold with a liquid material by templating. This technique can be used for printing large areas. In an attempt to simulate natural structures using this technique nanocolumns with perfluoropolyether derivatives have been created using a porous anodized aluminum oxide as a template (AAO)³⁶. This surface exhibits a water contact angle of 170° and or roll-off angle (α) of 3° (see Figure GI-10e).

Plasma etching is also employed to induce roughness. Tserepi *et al.*³⁷ fabricated a superhydrophobic surface based on polydimethylsiloxane (PDMS). A polymer layer was treated with plasma (SF_6 gas) and then deposited a fluorocarbon film to increase the hydrophobicity. The treatment generates high aspect ratio *columnar-like* nanostructures (see Figure GI-10f). The roughness induced can be controlled by the process conditions and the time of exposure to plasma. In contrast to the previous methods, a pattern is not followed and the obtained micro/nano structures are irregular.

Frequently, the roughening of the surface produced by any of these techniques is followed by additional chemical treatments to enhance hydrophobicity^{22,33,36,37}.

Bottom-up Approach

The bottom-up approximation consists on the construction of objects from block units. The bottom-up approach in nanofabrication often engages self-assembling and self-organization. This approach includes chemical methods such as **chemical vapour deposition** (CVD), **electrochemical deposition**, **colloidal assembly**, **layer by layer assembly** (LBL) or **sol-gel process** for the preparation of superhydrophobic surfaces. In the following paragraphs, some interesting examples will be presented.

LBL is based on the formation of thin films obtained by deposition of alternating layers of oppositely charged materials^{24,38}. LBL offers several advantages over other deposition methods. There is a wide variety of materials that can be deposited by LBL including polyions, metals, ceramics, nanoparticles, and biological molecules. Furthermore, a high degree of control over the layer thickness is accomplished. This technique is very effective for introducing into a rough surface nanoroughness and hydrophobicity and thus, micro/nano structures can be easily manufactured.

An example of colloidal assembly has been developed by Ming *et al.*³⁹. In this work, *raspberry-like* particles using silica particles were produced. Firstly, 70 nm silica particles were functionalized with amino groups and secondly, 700 nm silica particles were functionalized with epoxy groups. Small particles were covalently grafted to the surface of the large silica particles. Then, the resulting *raspberry-like* particles were deposited on a resin. After self-assembly, surface silica particles were modified with PDMS and superhydrophobicity was achieved. Figure GI-11 shown the procedure followed and the Atomic Force Microscopy (AFM) images of the structure of the self-assembled particles.

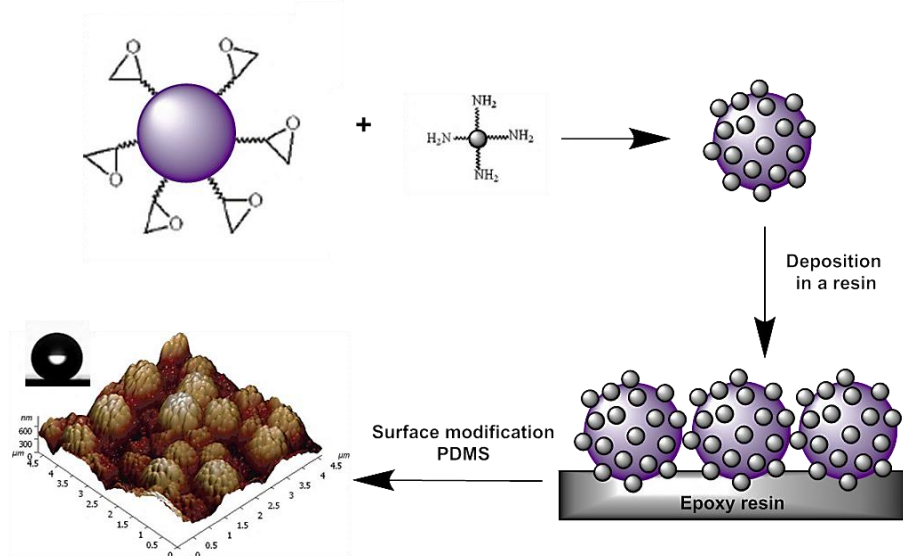


Figure GI-11: Scheme of the procedure to prepared self-assembled particles and 3D AFM image of superhydrophobic *raspberry-like* silica particles³⁹.

The CVD is a process used to produce highly pure materials. The process is often used in the semiconductor industry to produce thin films. In a standard CVD process the substrate (wafer) is exposed to one or more volatile precursors, which react or decompose on the substrate surface. CVD is also an efficient method for constructing ordered structures such as nanoparticles or nanowires. Zhu's research group fabricated surfaces with two scales of roughness by controlling the growth of an array of carbon nanotubes by CVD⁴⁰. Subsequently, the surface modification was performed by using a fluorocarbon film by plasma polymerization.

Sol-gel process is also frequently used for the preparation of different types of materials (ceramics, semiconductors, glass, etc.). By this way new materials, which by others method are very difficult to obtain, can be prepared. Inorganic precursors are generally used as starting materials. This method is particularly favourable to create superhydrophobic surfaces showing transparency due to size control of the features. Hikita *et al.*⁴¹ prepared, by this technique, transparent and superhydrophobic coatings based on colloidal silica and fluoroalkylsilane, being these compounds responsible for controlling the roughness and surface energy respectively.

Another example of this bottom-up approach was carried out in our lab¹¹ using alkylsilanes and silica nanoparticles. Superhydrophobic coatings were obtained by control of the surface roughness. The topography was controlled by the surface chemical modification of the nanoparticles. In this work, it was found a strong tendency of the organosilicas to the formation of aggregates and agglomerates on the nano,

submicro and micrometer scales which can produce different hierarchical structures. This effect was called *chemically guided topography*.

Moreover, by the combination of the top-down and bottom-up approaches, it is possible to obtain perfectly nanostructured surfaces mimic the Nature structures which show superhydrophobic behavior⁴². However, most of the experimental procedures of the techniques described above are complex and complicated for their large area production. Besides, in many cases more than two stages are required to complete the procedure, increasing the final cost and complexity of the fabrication.

4. Motivation and objectives

Although much research on self-cleaning surfaces has been published recently, only few of the developed materials show both superhydrophobicity and transparency⁴³⁻⁴⁹ what would be very desirable for certain applications.

As it was stated, roughness is an essential factor for producing superhydrophobicity. However, increasing the surface feature sizes over a given threshold imposed by visible light wavelength, will result in a greater amount of light scattered and hence, a reduction of transparency. Topographical features under the size range of visible light wavelength⁵⁰ are mandatory design transparent coatings. To date, there are no studies that focus on highlighting the existence of a *window* where an optimal roughness is found that allows both superhydrophobicity and transparency

Furthermore, the actual use of these especial surfaces is hampered by the poor mechanical stability which is apparently intrinsic of the special topography required for superhydrophobicity to be produced. The importance of mechanical durability is being recognized in recent times^{51,52}. To the best of our knowledge, there is only one work⁴³ where the authors report superhydrophobicity with transparency and good mechanical properties all together in one coating.

In this Thesis, new strategies permitting the fabrication of superhydrophobic coatings which combine transparency and mechanical stability have been developed. In addition, it has been considered fundamental that the new strategies proposed here can be applied on large surfaces.

Therefore, a simple set of **easily scalable** procedures are proposed to fabricate polymer based coatings which show the pursued characteristics; superhydrophobicity,

transparency and mechanical stability. Additionally, various possible applications will be presented proving the potential importance of this methodology.

5. Methodology

In this Thesis an easy procedure for the preparation of mechanically durable, transparent and superhydrophobic surfaces has been developed based on the surface modification of silica nano and microparticles and their blending with a polymeric matrix. The polymers employed for the systematic studies and the strategy development are the well-known polydimethylsiloxane (PDMS) and polymethylmetacrilate (PMMA), while the silica particles' sizes have ranged from several nanometers to one micron. The morphology of the silica particles and specifically the fractality in the case of smallest particles (nanosilica 12nm), is taken advantage of to induce the necessary roughness. PDMS has been used as modifying agent to decrease the surface energy of the coatings.

To prepare surfaces with roughness at two scales or so-called *dual-size* roughness, four strategies have been followed, and they are described in Chapters I-V:

- Surface modification of silica nanoparticles (12 nm) with PDMS of different chain lengths to obtain organosilica aggregates with varied aggregate sizes. This strategy is based on *chemically guided topography* previously mentioned. Surfaces with suitable roughness to develop superhydrophobicity, and optimized transparency have been obtained by controlling the nanosilica aggregate size. The control of aggregate size is carried out by variation of experimental conditions such as polymer concentration, chain length, stirring time, hydration of starting silica, solvent and aging. This objective is dealt with along all the chapters of the Thesis.
- Preparation of colloidal silica particles and subsequent surface modification and texturization to achieve raspberry-like silica particles.
- Combination of fumed and colloidal silica particles of different sizes; 12, 40, 200, and 800 nm. The adequate combinations are introduced into a continuous polymer matrix; PMMA and PDMS.
- Surfaces with suitable roughness to develop superhydrophobicity, and adequate mechanical properties have been prepared by mixing organosilicas with

polymeric matrices (PMMA and PDMS) at ratios allowing to achieve a polymer continuous coating. This strategy is described in chapters IV and V.

Serious efforts to check the applicability of these coatings have been made. Some examples appear in Chapter VI. Thermal stability is a must when considering end-uses of any material and so the thermal properties of all the materials developed are studied along the Thesis.

Figure GI-12 illustrates the Methodology followed in this Thesis. The terms **soft** and **hard** have been used to describe and discern between two types of organosilica. *Soft organosilicas* are considered to be soft in the sense that they organize into entities (aggregates/agglomerates) that are pliable and easily deformed by external stresses, including swellable when in contact with certain solvents. On the opposite, *hard organosilicas* describes impenetrable and not deformable entities.

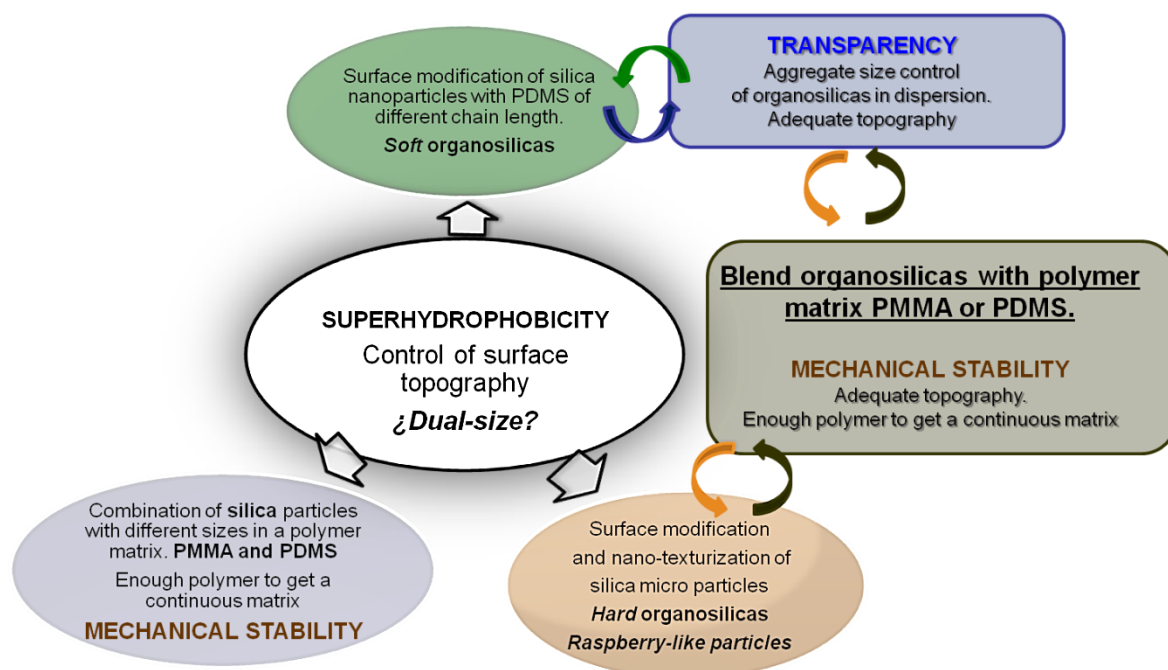


Figure GI-12: Methodology followed in this Thesis.

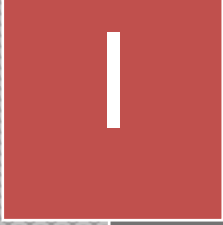
6. Bibliography

- (1) Latthe S.S., G. A. B., Maruti C.S., Vhatkar R.S.: Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* **2012**, 2, 76-94.
- (2) Ma, M.; Hill, R. M.: Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, 11, 193-202.

- (3) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Atherton, S.; Newton, M. I.: An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science* **2010**, *161*, 124-138.
- (4) Wang, S.; Jiang, L.: Definition of Superhydrophobic States. *Advanced materials* **2007**, *19*, 3423-3424.
- (5) Ganesh, V. A.; Raut, H. K.; Nair, A. S.; Ramakrishna, S.: A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16304.
- (6) Blossey, R.: Self-cleaning surfaces--virtual realities. *Nature materials* **2003**, *2*, 301-6.
- (7) Yao, X.; Song, Y.; Jiang, L.: Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Advanced materials* **2011**, *23*, 719-34.
- (8) Nosonovsky, M.; Bhushan, B.: Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 270-280.
- (9) Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z.: Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 621.
- (10) Cao, L. J., A. K. Sikka, V. K. Wu, J. Gao, D.: Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir* **2009**, *25*, 12444-8.
- (11) García, N.; Benito, E.; Tiemblo, P.; Hasan, M. M. B.; Synytska, A.; Stamm, M.: Chemically guided topography in alkylsilane- and oligosiloxane-modified silica nanoparticle coatings: From very hydrophobic surfaces to "pearl" bouncing droplets. *Soft Matter* **2010**, *6*, 4768-4776.
- (12) Bhushan, B.; Jung, Y. C.: Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1-108.
- (13) Woodward, J. T.; Gwin, H.; Schwartz, D. K.: Contact Angles on Surfaces with Mesoscopic Chemical Heterogeneity. *Langmuir* **2000**, *16*, 2957-2961.
- (14) Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, M.; Ueda, Y.: The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. *Langmuir* **1999**, *15*, 4321-4323.
- (15) R.N., W.: Resistance of solid surface to wetting by water. *Ind. Eng. Chem. Res* **1936**, *28*, 988-994.
- (16) Cassie, A. B. D.; Baxter, S.: Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40*, 546.
- (17) Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K.: Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 2125-2127.
- (18) W. Barthlott, C. N.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**.
- (19) Neinhuis, C.; Barthlott, W.: Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany* **1997**, *79*, 667-677.
- (20) Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L.: Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of chemical research* **2005**, *38*, 644-52.
- (21) Guo, Z.; Liu, W.: Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Science* **2007**, *172*, 1103-1112.
- (22) Yan, Y. Y.; Gao, N.; Barthlott, W.: Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv Colloid Interface Sci* **2011**, *169*, 80-105.

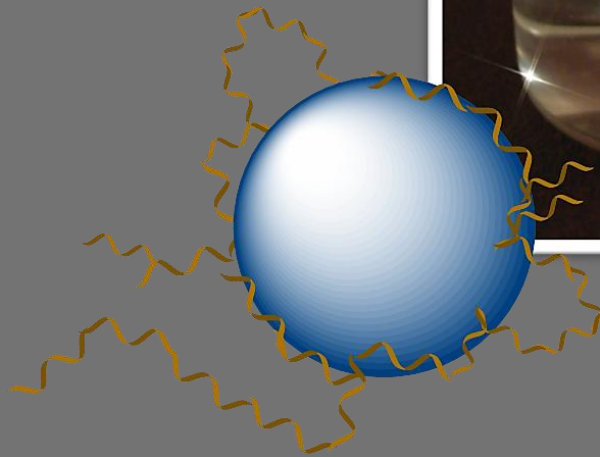
- (23) Koch, K.; Barthlott, W.: Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2009**, *367*, 1487-509.
- (24) Guo, Z.; Liu, W.; Su, B. L.: Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional. *J Colloid Interface Sci* **2011**, *353*, 335-55.
- (25) Gao, H.; Wang, X.; Yao, H.; Gorb, S.; Arzt, E.: Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. *Mechanics of Materials* **2005**, *37*, 275-285.
- (26) Gao, X.; Jiang, L.: Water-repellent legs of water striders. *Nature* **2004**, *432*, 36.
- (27) Dean, B.; Bhushan, B.: Shark-skin surfaces for fluid-drag reduction in turbulent flow: A review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 4775-4806.
- (28) Young, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. *Trans. R. Soc. Lond* **1805**, *95*, 65–87.
- (29) Gao, L.; McCarthy, T. J.: How Wenzel and Casie were wrong. *Langmuir* **2007**, *23*, 3762-3765.
- (30) Feng, X.; Jiang, L.: Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Advanced materials* **2006**, *18*, 3063-3078.
- (31) Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.: Designing Superoleophobic Surfaces. *Science* **2007**, *318*, 1618-1622.
- (32) Crick, C. R.; Parkin, I. P.: Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 3568-3588.
- (33) Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.: Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **2008**, *4*, 224.
- (34) Xiu, Y.; Wong, C. P.: Biomimetic Lotus Effect Surfaces for Nanopackaging. **2010**, 47-85.
- (35) Lai, Y.-K.; Chen, Z.; Lin, C.-J.: Recent Progress on the Superhydrophobic Surfaces with Special Adhesion: From Natural to Biomimetic to Functional. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing* **2011**, *1*, 18-34.
- (36) Zhang, L.; Zhou, Z.; Cheng, B.; Desimone, J. M.; Samulski, E. T.: Superhydrophobic behavior of a perfluoropolyether lotus-leaf-like topography. *Langmuir* **2006**, *22*, 8576-80.
- (37) Tserepi, A. D.; Vlachopoulou, M. E.; Gogolides, E.: Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3977-3983.
- (38) Xue, C.-H.; Jia, S.-T.; Zhang, J.; Ma, J.-Z.: Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, *11*, 033002.
- (39) Ming, W.; Wu, D.; Van Benthem, R.; De With, G.: Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano letters* **2005**, *5*, 2298-2301.
- (40) Zhu, L.; Xiu, Y.; Xu, J.; Tamirisa, P. A.; Hess, D. W.; Wong, C. P.: Superhydrophobicity on two-tier rough surfaces fabricated by controlled growth of aligned carbon nanotube arrays coated with fluorocarbon. *Langmuir* **2005**, *21*, 11208-11212.
- (41) Hikita, M.; Tanaka, K.; Nakamura, T.; Kajiyama, T.; Takahara, A.: Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups. *Langmuir* **2005**, *21*, 7299-302.
- (42) Wu, D.; Chen, Q. D.; Xu, B. B.; Jiao, J.; Xu, Y.; Xia, H.; Sun, H. B.: Self-organization of polymer nanoneedles into large-area ordered flowerlike arrays. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*.

- (43) He, Z.; Ma, M.; Lan, X.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6435.
- (44) Wang, S.-D.; Luo, S.-S.: Fabrication of transparent superhydrophobic silica-based film on a glass substrate. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 5443-5450.
- (45) Karunakaran, R. G.; Lu, C. H.; Zhang, Z.; Yang, S.: Highly transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles (≤ 100 nm). *Langmuir* **2011**, *27*, 4594-602.
- (46) Mahadik, S. A.; Kavale, M. S.; Mukherjee, S. K.; Rao, A. V.: Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 333-339.
- (47) Xu, L.; Karunakaran, R. G.; Guo, J.; Yang, S.: Transparent, superhydrophobic surfaces from one-step spin coating of hydrophobic nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*, 1118-25.
- (48) Bravo, J.; Zhai, L.; Wu, Z.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.: Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir* **2007**, *23*, 7293-8.
- (49) Mahadik, S. A.; Kavale, M. S.; Mukherjee, S. K.; Rao, A. V.: Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 333-339.
- (50) K. L Cho, I. I. L., A. H.F. Wu, and R. N. Lamb: Influence of Roughness on a Transparent Superhydrophobic Coating. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 11228–11233.
- (51) Zhu, X.; Zhang, Z.; Men, X.; Yang, J.; Wang, K.; Xu, X.; Zhou, X.; Xue, Q.: Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 15793.
- (52) Verho, T.; Bower, C.; Andrew, P.; Franssila, S.; Ikkala, O.; Ras, R. H.: Mechanically durable superhydrophobic surfaces. *Advanced materials* **2011**, *23*, 673-8.



CHAPTER I

SOFT ORGANOSILICA SYSTEM



Contents:

1. Introduction	29
2. Surface modification of silica nanoparticles.	
2.1. Preparation of hydrophobic silica. Surface modification	31
2.2. Dependence of the aggregate size on the modification method, the modification degree (OM%), chain length, stirring time and hydration of the starting silica	36
2.3. Dependence of aggregate size on surface dynamic of the organosilica	43
3. Structure of the organosilica surface	
3.1. Solid state ²⁹ Si CP/MAS NMR	47
3.1.1. Modification method: Chemisorption vs. Physisorption.....	50
3.1.2. PDMS feed concentration	53
3.1.3. Hydration degree of starting silica	54
3.1.4. PDMS chain length	56
3.1.5. Aging.....	57
3.2. Solid state ¹³ C CP/MAS NMR	59
3.2.1. Organic mass percentage	60
3.2.2. Aging.....	62
4. Thermal stability of the organosilicas.....	63
4.1. Modification method: Chemisorption vs. Physisorption.....	64
4.2. PDMS feed concentration	65
4.3. Hydration degree of starting silica	66
4.4. Aging.....	67
5. Conclusions.	69
6. Bibliography	71

1. Introduction

This chapter is devoted to the preparation and characterization of Degussa A200 nanosilica particles modified with polydimethylsiloxane (PDMS) of chain lengths (CL) from 7 to 1487 repeat units, and up to modification degrees of roughly 20 wt%. These modified nanoparticles constitute a family of highly hydrophobic organo/inorganic hybrids with complex and dynamic structures, the characterization of which requires very systematic and time-consuming protocols. These organosilica aggregates/agglomerates are considered to be *soft* aggregates in the sense that they are easily deformed by external stresses and swellable in adequate solvents.

Organic/inorganic hybrid particles are an important class of hybrid materials¹. Silica nanoparticles have been used commonly as a nanoscale component in a hybrid system for many years. This chapter focuses on the so-called *fumed silica* or *pyrogenic silicon dioxide* which, in this work, was supplied by Degussa. The Aerosil® process is the continuous flame hydrolysis of the halide precursor silicon tetrachloride (SiCl_4) to silica. The specific average primary particle size can be controlled in a range of approximately 7-40 nm. This corresponds to specific surface areas of $380\text{-}50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. If the specific surface area is higher than $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, isolated primary particles are not observed separately and the smaller the particles, the stronger the interaction within the aggregates. Thus, primary particles join together to form fractal aggregates²⁻⁴. From now on, these silica particle aggregates will be represented as shown in Chart I-1 to simplify their structure. This special morphology of silica nanoparticles is taken advantage of to produce a peculiar surface roughness in order to achieve superhydrophobic coatings, as will be seen in the following chapters.

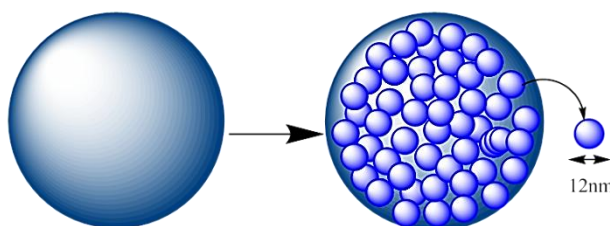


Chart I-1: Morphology of A200 silica nanoparticles.

The aggregate size in different solvents is dependent on several factors including the surface nature of silica particles. The native surface of silica consists of a network of SiO_2 tetraedra and silanol (Si-OH) groups. When silica nanoparticles are dispersed in a solvent, silanol groups have the possibility to form hydrogen bonds with either the

solvent or the silanol groups of adjacent aggregates controlling the stability of the dispersion and the formation of gels⁵. The modifying agents have to be able to replace solvent molecules from the silica surface to interact with the silanol groups⁶. This fact is the key point to achieve a successful surface modification of silica nanoparticles in solution and it will be underlined when the preparation of hydrophobic silica is described.

As with most active hydroxyl-containing surfaces, the surface of silica may participate in many chemical reactions and physical interactions, and so it can be modified with different functional groups for a wide range of applications in many areas including paints and coatings^{7,8}, sensors^{9,10}, chromatography¹¹⁻¹³, catalyst¹⁴ or drug delivery methodologies^{15,16}. The functionalization of the particle surface using organic modifiers can reduce the aggregation^{17,18} improve the compatibility with an eventual matrix¹⁹⁻²¹ or change the physical properties of composite materials²².

As stated in the General Introduction, the wetting behaviour is dependent on both the surface chemistry (surface energy) and surface topography (physical roughness)^{23,24}. Our goal is the formation of rough surfaces by employing ad-hoc modified nanosilica and hence, the first and fundamental stage of this strategy is obtaining a large set of nanoparticles with tailored modification.

The strategies to obtain *hydrophobic silica particles* have classically consisted on the incorporation of chemical groups such as fluorocarbon groups and fluorinated polymers^{25,26} which are of particular interest due to their low polarity which leads to extremely low surface energies. However, this kind of reagents presents several drawbacks including limited solubility and hazardous handling. As alternative, it has been shown that the use of silanes, especially alkoxy silanes and silicones such as PDMS, have successful results. Very few studies on the modification of silica nanoparticles with PDMS oligomers exist²⁷⁻²⁹ and to the best of our knowledge only two of them^{18,27} deals with the effect of PDMS chain length on the final structure and properties of PDMS modified nanosilica.

The modification of silica nanoparticles with these reagents are most frequently done in solution and using conventional heating sources. Other modification methods reported in the literature include the use of supercritical fluid carbon dioxide (SCF/CO₂)³⁰ to disperse the particles, of microwave irradiation^{31,32} as energy source or by ultrasounds³³.

When modifying silica with silanes in solution, two approaches are employed: *anhydrous* conditions, no catalysis, very long reaction times, and low incorporation^{34,35} or *non-anhydrous* conditions and acid catalysis, where low reaction times are required and higher incorporation is produced³⁶⁻³⁸. In previous work, our research group

reported a procedure to highly load A200 with alkoxy silanes in short reaction times³⁸. In this Thesis, the modification of silica surface with PDMS has been carried out in toluene solution. This is a versatile and easy controlled procedure to produce hydrophobic silica and resembles the one previously used by the group to modify nanosilica particles with alkoxy silanes. Aerosil 200, 12 nm silica nanoparticles, hereafter A200, have been modified with dihydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, henceforth called PDMS-7, 23, 57, 243, 662, and 1487, depending chain length. In Chart I-2 the employed PDMS are presented.

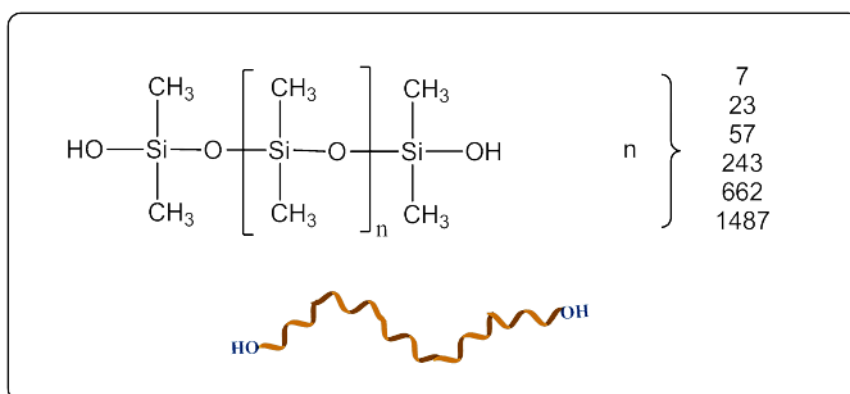


Chart I-2: Dihydroxyl-terminated polydimethylsiloxane of different chain lengths that will be employed in this work.

The aim of this modification is to control the surface energy and aggregate size, as both features are key factors to achieve transparent, continuous and, homogeneous superhydrophobic surfaces.

2. Surface modification of silica nanoparticles

2.1. Preparation of hydrophobic silica. Surface modification

Two different procedures were carried out to modify the silica surface: chemisorption and physisorption:

The **chemisorption** method has been done following the receipt previously reported in the literature³⁸. Three grams of A200 and 200 mL of toluene were placed in a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer and a Dean-Stark reflux condenser. The mixture was stirred at 50 °C for 2 h to achieve a homogeneous dispersion, after which 0.02 g of PTSA was added as catalyst. A given concentration of PDMS which depends on the polymer CL was then added to the reaction vessel. The mixture was heated up to reflux temperature and continued to stir at this temperature

for 2 h. After cooling, the derivatized silica products were isolated from the reaction medium by centrifugation and purified by means of repetitive washing in dichloromethane (twice) and acetone (once) and further centrifugation. The centrifugation process was carried out at 3500 rpm during 15 min. Finally, the materials were dried at 100 °C overnight.

In the **physisorption** method; Silica (3 g) and PDMS were magnetically stirred in toluene. No catalyst was added. Stirring times were fixed at 2 and 72 hours. The concentration of the PDMS used was similar to that employed in chemisorption; likewise washing and drying post-treatment of these organosilicas (see Table I-1). Chart I-3 illustrates both modification methods.

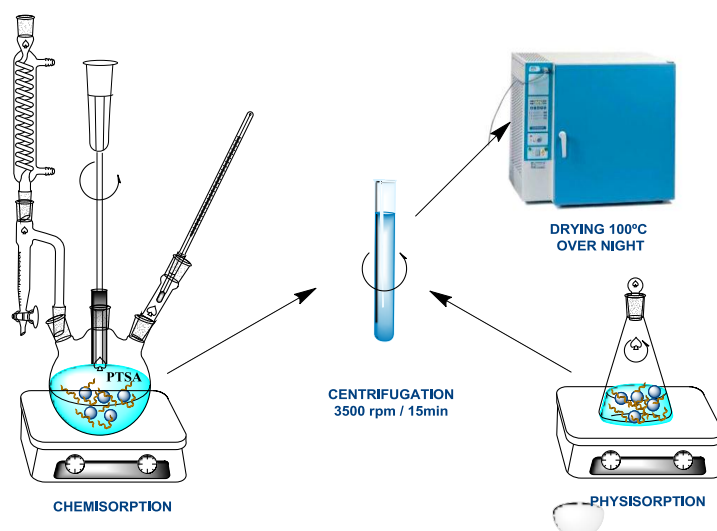


Chart I-3: Experimentally chemisorption and physisorption methods used to modify silica surface.

The basic characterization of the prepared organosilicas includes the determination of the organic mass incorporated (OM%) by elemental analysis, the specific surface of the resulting organosilica (S_{BET}) by one point N_2 adsorption and the organosilica aggregate size in suspension (Z_{average}) and its polydispersity (Pdi) by Dynamic Light Scattering (DLS). The description of techniques and experimental conditions of the measurements can be found in the Instrumental Techniques Appendix.

Table I-1 summarises the reaction conditions and characterization results of the organosilicas. The resulting materials are named according to the following nomenclature; on the first place, the initial **P** or **C** will be used to indicate the modification method: **Physisorption** or **Chemisorption**, respectively. The superscript stands for the number of repeat units of the PDMS chain. Hereafter, 7 units chains will

be referred to as short chains, those with 23 and 57 units medium or intermediate chains, and finally polymers with over 243 units will be called long chains. The OM% values were calculated from the carbon contents, obtained by elemental microanalysis, applying the Equation I-1 below,

$$OM\% = (C\% \times 74)/24 \quad [I-1]$$

where 74 g mol^{-1} is the molecular weight of the repetitive unit ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO}$) and 24 are the grams of carbon in the repetitive unit.

The organosilica aggregate size (aggregate diameter), Z_{average} , was obtained from ethanol suspensions by DLS. To indicate the variation in size of these aggregates, Pdi, polydispersity index is also included. For Pdi values over 0.7 care should be taken when interpreting results as the sample may not be suitable for this technique (very polydisperse sample). In this Thesis, some of these values are included in the tables (*in italics*) only as guidelines.

Table I-1: Summary of reaction conditions employed in organic modification of A200 and the basic characterization of these organosilicas.

Sample	g PDMS	Stirring time (h)	OM%	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$Z_{\text{average ETH}}$ (nm)	Pdi _{ETH}
C⁷	1.76	2	9.1	122	241±3	0.30±0.03
C²³	8.49	2	16.7	65	765±46	0.41±0.06
C⁵⁷	9.97	2	18.9	65	695±31	0.57±0.11
C²⁴³	9.97	2	15.4	68	1513	0.48
P⁷	1.76	72	8.8	108	188±1	0.20±0.01
P²³	8.49	72	19.1	67	329±6	0.48±0.08
P⁵⁷	9.97	72	19.3	66	383±15	0.28±0.05
P²⁴³	9.97	72	22	54	1538	0.86
P⁶⁶²	9.97	72	27.7	41	1289	1±0
P¹⁴⁸⁷	9.97	72	27.2	47	3008	0.90
P⁷	1.76	2	7.0	123	189±2	0.21±0.06
P²³	8.49	2	16.3	64	479±34	0.42±0.05
P⁵⁷	9.97	2	16.5	68	446±43	0.45±0.09

Initially, the moles of PDMS per gram of silica were selected to resemble the conditions employed in previous modification reactions done by the research group with alkoxy silanes³⁸. Subsequently, when PDMS polymers with different chain lengths began to be employed, the moles of PDMS per gram of silica were chosen so as to roughly keep the concentration of repeat units constant. Thus, as chain length increases, the concentration of PDMS macromolecules decreases.

General features of the modification reaction can be extracted from Table I-1:

- OM% is mainly determined by PDMS chain length, more so in the case of short and medium chain length polymers.
- For the same stirring time, PDMS incorporation is slightly higher in C organosilicas than in P ones.
- For P silica, higher OM% is achieved in 72 h of stirring time than in 2 h; and these values are higher than C silicas.
- The aggregate size for C organosilicas is higher than that of P ones, the only exception being P²⁴³ and C²⁴³, even when OM% are lower. On the other hand, smaller aggregates are obtained in P during 72 h than 2 h.

Along this chapter it will be shown that the modification of A200 is highly dependent on the experimental conditions, both as regards the final modification degree and the structure of the layer. As a matter of fact, Table I-1 shows a selection of organosilicas prepared keeping all relevant reaction variables constant except those explicitly appearing in the table: modification method, chain length, stirring time (in physisorption). The tables in Appendix I collect all the organosilicas prepared from A200 changing other relevant reaction variables. These variables and their effect on the final products are described in detail in what follows.

Bearing in mind that the final aim of these organosilicas is the production of superhydrophobic surfaces, before the experiments described above were selected, some other starting materials were considered. Tests were done using isopropyl alcohol instead of toluene as reaction medium and using EG50 instead of A200 as nanosilica. The results of such tests appear in Table I-2. The table shows OM%, S_{BET} , Z_{average} , Pdi (in ethanol dispersions) and, wettability properties (by water contact angle and hysteresis measurements) of the coating prepared from these organosilicas. The conditions employed to prepare these coating are detailed in Instrumental Techniques Appendix. It is not worth trying to measure the hysteresis of coatings displaying contact angles under 150°, since they are out of the scope of this work.

Table I-2: Organosilicas prepared by varying solvent and raw silica (A200 and EG50) and their basic characterization.

Sample	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average ETH} (nm)	Pdi _{ETH}	θ _w (°)	Δθ (°)
A200	0	190	282±19	0.37±0.07	13±1	-
EG50	0	40	371±50	0.18±0.02	30±1	-
P⁷_{Tol}	8.8	108	188±1	0.20±0.01	163±2	11±2
P⁷_{IPA}	1.7	152	229±3	0.32±0.02	104±6	-
EGP⁷_{Tol}	2.1	25	218±04	0.20±0.01	156±2	27±3

The solvent selected should be able to destroy the silica aggregates as far as possible and at the same time to dissolve the reagent PDMS. It is well known^{39,40} that the stability of nanoparticle suspensions depends on several factors, such as the silica nanoparticles concentration and surface chemistry, and the polarity of the solvent.

To check the effect of the reaction medium on the final organosilica, two samples were prepared P⁷_{Tol} and P⁷_{IPA} where Tol and IPA stand for the solvent used in the physisorption: toluene and isopropyl alcohol, respectively. The rest of experimental conditions: PDMS chain length (PDMS-7), PDMS concentration, stirring time (72 h) and A200 nanosilica were the same for both reactions. A low OM% was obtained for P⁷_{IPA} and, consequently, the coatings from this organosilica show low θ_w. The explanation given for this result lies on the interaction forces between surface silica and the solvent. It was observed that the stronger interaction with silica surface take place through hydrogen bonding onto the surface silanols⁴¹. It has been demonstrated that there exist specific interactions, hydrogen bonding, between surface silanols and IPA molecules, whereas π-electrons of the aromatic ring are those interacting in toluene⁴²⁻⁴⁵. The latter interaction is not as strong as to preclude particle-particle interactions through hydrogen bonding, and therefore, silica nanoparticles form a network³⁹ in this solvent. For the physisorption or chemisorption of the reactants, a previous displacement of the solvent molecules on the active sites is need⁶; This will be easier in toluene dispersion than with OH-solvents. All this arguments explain the higher mass incorporation in toluene compared to the physisorption in isopropyl alcohol.

Besides, the solubility of the different PDMS in these solvents must be taken into account. Regardless the molecular weights, all of them are soluble in toluene, not

so in ethanol or isopropyl alcohol, in particular the long chains PDMS. In ethanol only short chains (PDMS-7) are soluble, while in isopropyl alcohol PDMS with chain lengths higher than 243 units are not soluble. Accordingly, **toluene** was chosen as ideal solvent to perform the surface modification of silica nanoparticles since its weak interaction with A200 surface and PDMS solubility.

Likewise, the nominal size of raw silica nanoparticles was investigated. Apart from A200 as roughness pattern, other reasonable alternatives, such as silica EG50, have been explored. EG50 is 40 nm diameter fumed silica from Degussa. The sample named EGP_{Tol}^7 was prepared, using PDMS-7 in a toluene suspension and physisorption method from EG50. The results demonstrate a lower incorporation of matter for this sample, compared to A200 and also lower θ_w and high $\Delta\theta$. This result is mainly explained by the lower S_{BET} at lower silanol density (active sites) of the silica compared to A200. Therefore, **A200 silica nanoparticles** were used in the reactions

2.2. Dependence of the aggregate size on the modification method, the modification degree (OM%), chain length, stirring time and hydration of the starting silica

With the experimental method and the starting materials described before, a set of organosilicas has been synthesized changing several experimental conditions: modification method, chain length of the PDMS, stirring time (see Table I-1), PDMS feed and hydration of the starting silica.

In Figure I-1, OM% for some of the organosilicas prepared is plotted vs. S_{BET} .

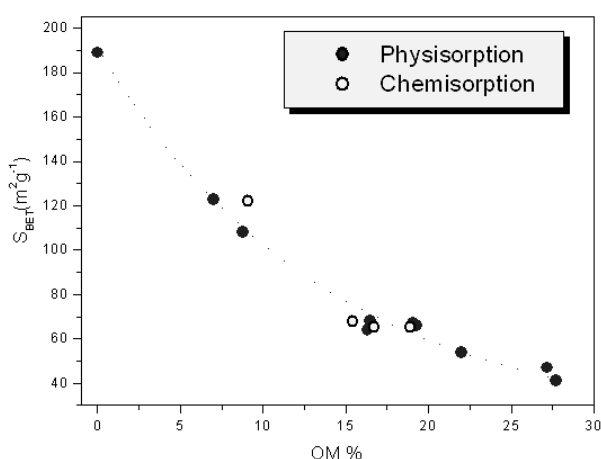


Figure I-1: Relation between organic mass percentage and specific surface area of some organosilicas.

A decrease of S_{BET} with OM% is observed. Both, C and P organosilicas, show the same S_{BET} decreasing trend what would indicate a similar coating ability on surface for both methods.

Figure I-2 shows the relation between OM% and the Z_{average} in ethanol dispersion for both C and P silicas. All these data are gathered in tables of Appendix I. OM% up to about a 15 wt%, (OMc% hereafter) seems not to increase the size of the aggregate of A200, rather the opposite; a slight decrease in size is observed. Over OMc%, however, a steep increase of the aggregate size with OM% is seen. No effect of CL is perceived in Figure I-2, besides the fact that CL governs OM%, and so data within the low OM% range correspond to short CL, while data within the high OM% range correspond to longer CL. There is a strong scatter of the data, which will be commented in a following section. The data related to long PDMS chains (CL > 243) are included in this figure for comparison purposes; however it must be taken into account that high polydispersity (Pdi > 0.7) make those values only approximate.

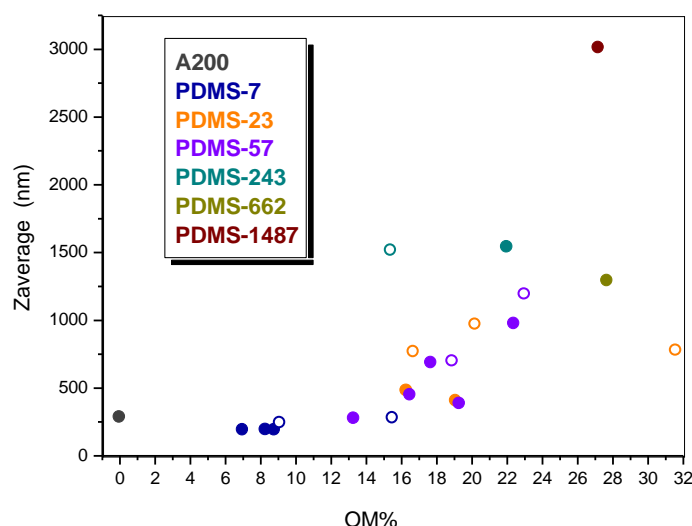


Figure I-2: Relation between OM% and Z_{average} (in ethanol). Solid symbols P silicas, open symbols C silicas.

On the other hand, despite of mass loading on P organosilicas (72 h), their aggregate size is lower than that of C ones for medium chain lengths. This suggests some differences on the structure of the organic layer obtained by each method, though the BET results suggested that no radical differences in the coating ability by P and C methods can exist. It has to be kept in mind that while the S_{BET} refers to the solid state structure of the organic layer, the DLS size is related to the organic layer state in suspension. Thus, a difference exists on the surface structure which does not strongly modify the S_{BET} but does modify the size of the aggregates in suspension. This could

be explained if C organosilicas aggregates in suspension were agglomerated by entanglements of the polymer chains on the surface. This strongly suggests the possibility that polymer chains in C silicas are more entangled than polymer chains in P silicas. This hypothesis has been further checked in oncoming sections.

A set of experiments varying the PDMS concentration in the medium (PDMS feed) has been carried out, focusing specially on short and medium CL. As shown in Figure I-2 and explained above, CL controls strongly the maximum OM% incorporated. Thus, under the selected experimental conditions, it is not possible to obtain organosilicas with PDMS-7 and OM% > 9%. However, it would be interesting to observe what happens when about 20% of OM% is obtained. With the aim of pushing up the OM% for short and medium CL, experiments increasing PDMS feed were done. Table I-3 collects the characterization of these organosilicas, showing the influence of the starting concentration of the polymer on mass incorporation.

Table I-3: Characterization results of different organosilicas obtained by varying PDMS feed. The number before the sample name denotes the times the usual concentration (Table I-1) has been increased.

Sample	g PDMS	OM%	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$Z_{\text{average ETH}}$ (nm)	Pdi_{ETH}	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)
A200	0	0	189.6	282±19	0.37±0.07	13±1	-
P ⁷	1.76	8.8	108	188±1	0.20±0.01	163±2	11±2
4×P ⁷	7.0	7.9	107	180±2	0.26±0.01	163±2	11±2
C ⁷	1.76	9.1	122	241±3	0.30±0.03	163±3	2±2
4×C ⁷	7.0	15.5	72	277±5	0.36±0.03	161±1	2±1
P ⁵⁷	9.97	19.3	66	383±15	0.28±0.05	164±1	1±1
2×P ⁵⁷	19.9	24.2	62	327±1	0.25±0.01	164±1	1±1

The strongest concentration effect is found in 4×C⁷ experiment, where OM% increases by about a 70% compared to C⁷. Somewhat lower is the increase produced in 2×P⁵⁷ experiment (~25% increase) and no concentration effect is seen in 4×P⁷ experiment. Despite of the increase of OM%, Z_{average} doesn't change much.

The effect of the stirring time in physisorption method is seen when comparing P⁷, P²³ and, P⁵⁷. Reasonably high OM% is achieved when the physisorption was

carried out in 72 hours (see Table I-1). Surprisingly, the aggregate sizes turned out to be lower in spite of the higher OM% as compared to the 2 h-experiment. The reason behind this is the A200 aggregate size in ethanol dispersion. After 2 h of stirring, the Z_{average} for A200 sample is 450 ± 50 nm with a Pdi, 0.70 ± 0.03 , while after 72 h the size has decreased to 282 ± 19 nm with a Pdi, 0.37 ± 0.07 . Therefore, for organosilicas stirred for 2 h, the aggregate size will be higher than organosilicas stirred for 72 h, notwithstanding the different OM%.

The effect of hydration of the silica; A200 adsorbs water readily and its hydration degree changes strongly by simple storage. The hydration degree is difficult to control, and affects the mass incorporation either by physisorption or chemisorption method^{25,28,37,38,46,47}. In this work, silicas with three hydration degrees have been used: **H1**, **H2**, and **H3**. The different hydration degrees correspond to silicas used immediately after opening the package (H1) or kept in lab during months or years (H2 and H3). Therefore, 1, 2, and 3 describe the hydration degree of A200, being 3 the highest. The characterization of the hydration degree has been carried out by ^1H MAS NMR, FTIR-ATR and TGA.

The silica surface has been widely studied⁴⁸. The elucidation of the ^1H NMR signals in the solid state have been reported in the literature^{49,50}. Three major peaks appear in fumed silica. A peak appears at 1.7-2.1 ppm which is assigned to Si-OH groups. When this peak is narrow and centered at 1.7 ppm, indicates the existence of isolated silanol groups. A signal at 3.5 ppm is assigned to water molecules that are physically adsorbed on the silica surface and a broad band from about 1 to 8 ppm has been assigned, on the earlier silica gel studies⁵⁰, to silanol protons in a variety of hydrogen-bonding environments. Hydrogen bonding is commonly identified with downfield shifts. It is not surprising to find that this broad peak overlaps significantly with resonance intensity arising from the protons of water molecules that are strongly hydrogen bonded. Figure I-3 shows ^1H MAS NMR spectra of the different raw A200 silica used in this work.

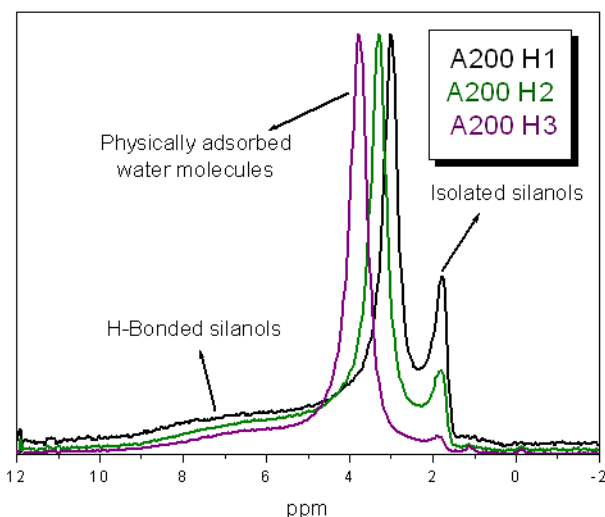


Figure I-3: ^1H MAS NMR spectra of raw A200 with different hydration degree.

The signal at 1.7-2.1 ppm which is shown in the three spectra, decreases as the hydration degree increases as a consequence of the interaction between silanols and adsorbed water molecules. Likewise, the signal belonging to physically adsorbed water molecules (3-4 ppm) is shifted to higher ppm due to this interaction.

According to literature⁵¹⁻⁵³, the absorption FTIR-ATR bands in the 3000-3750 cm^{-1} region are due to hydroxyl groups on the surface or of adsorbed molecules. Broad bands at 3520 cm^{-1} and 3660 cm^{-1} are probably due to silanol groups involved in the formation of hydrogen bonds (weakly and strongly hydrogen bonded). At 3400 cm^{-1} , the peak corresponding to water molecules hydrogen bonded to each other and to silanol groups appears. The FTIR-ATR spectra of silicas H1, H2 and H3 are plotted in Figure I-4. These spectra show a broad band centered at about 3400 cm^{-1} which corresponds to adsorbed water and which increases in intensity in the order: H3 > H2 > H1.

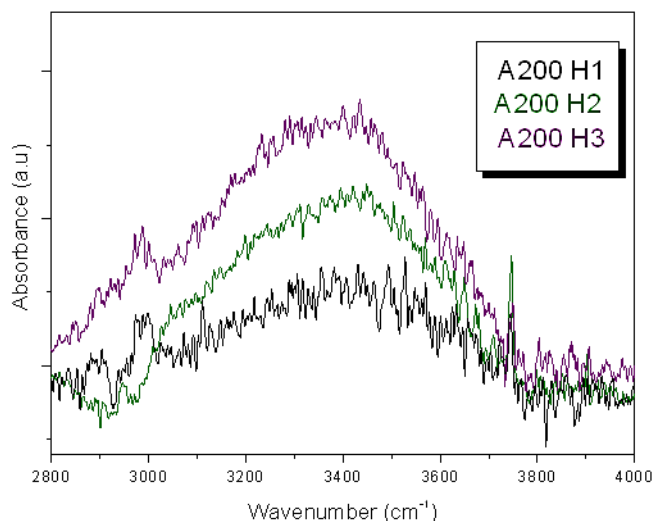


Figure I-4: FTIR-ATR spectra of raw silica with different hydration degrees.

In an attempt to quantify the water uptake in the raw silicas, thermogravimetric analysis (TGA) measurements in air were also carried out according to description which can be found in Instrumental Techniques Appendix. It is known from the literature^{48,54,55} that two distinct mass loss steps are detected in the silica thermograms. The first step, from 100-130°C, is most probably due to the removal of physisorbed water from the silica surface. The second step is broader and is considered to correspond to low condensation of silanols. The thermograms of the silicas H1, H2 and H3 are presented in Figure I-5.

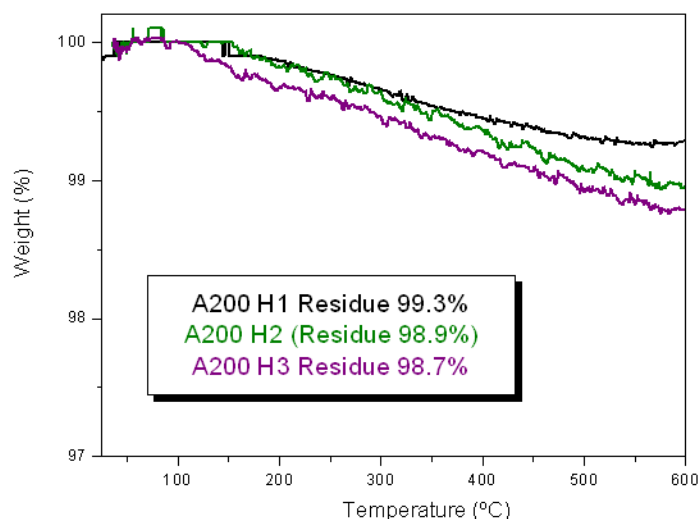


Figure I-5: TGA curves of silica samples with different hydration degree.

In the case of fumed silica there is one only and continuous mass loss step. The final residue decreased in the order H1 > H2 > H3, in accordance with the spectroscopic

water determinations presented before. Although quantitatively by TGA the differences in hydration degree are not important, the results obtained after modification with PDMS are quite conspicuous, as explained below.

The effect of the hydration degree in the modification of the silica was investigated. Table I-4 shows the characterization results of different organosilicas obtained from A200 with the different hydration degrees. It has to be noted that the samples in Tables I-1, 2 and, 3 were prepared from A200-H1 and hereafter it will be specified with the corresponding subscript H1.

Table I-4: Characterization results of the different organosilicas obtained from A200 with different hydration degrees.

Sample	OM%	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$Z_{\text{average ETH}}$ (nm)	Pdi_{ETH}
A200	0	189.6	282±19	0.37±0.07
P⁷_{H1}	8.8	108	188±1	0.20±0.01
P⁷_{H2}	8.3	108	190±1	0.21±0.02
C²³_{H1}	16.7	65	765±46	0.41±0.06
C²³_{H2}	20.2	61	968±18	0.30±0.04
C²³_{H3}	31.6	50	775±26	0.34±0.03
P⁵⁷_{H1}	16.5	68	446±43	0.45±0.09
P⁵⁷_{H3}	13.3	85	274±3	0.39±0.06
C⁵⁷_{H1}	18.9	65	695±31	0.57±0.11
C⁵⁷_{H2}	22.9	59	1190	0.70

The data in Table I-4 illustrates how increasing the hydration degree from H1 to H3 brings an almost two-fold increase of the mass incorporated by chemisorption in sample C²³_{H3}. On the contrary, a strong decrease of the mass incorporated in P⁵⁷ is seen when hydration degree increases from H1 to H3. As a consequence, smaller aggregates for P organosilicas are found from hydrated A200. This effect is seen more clearly when intermediate chain PDMS are used. These results are in agreement with the well known effect of water layer on silica surface when is modified with

alkylchlorosilanes or alkoxysilanes^{25,28,37,38,46,47} but in this case using hydroxyl terminated PDMS.

Therefore, OM% is additionally dependent on the silica hydration degree: the higher the hydration degree the lower the OM% incorporated by P and the higher by C. Thus, when searching for controlling the aggregate size, not only has the CL to be carefully chosen but also the method of incorporation, C or P, and taking into account what the hydration degree of the silica is.

2.3. *Dependence of the aggregate size on surface dynamics of the organosilica*

Perhaps, this is the most elusive factor which affects the aggregate size of the organosilicas under study. It is worthy to remark that, in this work, the evolution of the organosilica structure was first observed, when the aggregate size measurements of some of the organosilicas were repeated after some time. As the result, were not the same as for the first measurements a systematic study of the aggregate sizes as a function of the time elapsed since the preparation of the organosilicas was carried out. It was found that aggregate size decreases along time, in spans of months and years, until it reaches a constant value. After being conscious of the size evolution with time, an acceleration of the aging process was tried by several methods; temperature and Soxhlet reflux. This aggregate with a constant minimum size is called *aged* aggregate hereafter.

The chain mobility and aging effect have been proved before for PDMS chains^{27,56-58}. Most of these reports study the dynamic of PDMS in PDMS/silica composites by rheology. However a comprehensive monitoring of aggregate size of the modified silica particles with PDMS has not been demonstrated yet.

The changes in aggregate size with time can be observed in the samples collected in Table I-5 and in Figure I-8. Table I-5 compares two samples, P⁵⁷_{H1}2 and C⁵⁷_{H2} at the initial state and with different aging protocols. The number 2 in P⁵⁷_{H1}2 means that the sample P⁵⁷_{H1} has been remade a second time. Subscript t denotes time evolution, around six months. Subscript T denotes temperature-mediated acceleration; the temperature was kept around 150 °C during 16 hours by using a vacuum chamber. S denotes solvent-mediated acceleration: for this type of accelerated aging Soxhlet extraction method was done during one day. Dichloromethane and isopropyl alcohol were employed as solvents and it is indicated in table as subscripts S-CH₂Cl₂ and S-IPA, respectively. The ratio between the aged and the initial aggregate size (A) is included in Table I-5.

Table I-5: Characterization data of some soft organosilicas showing the aging effect. A is the ratio between the aged and initial aggregate size

Sample	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average ETH} (nm)	Pdi _{ETH}	A
A200	0	189.6	282±19	0.37±0.07	-
P ⁵⁷ _{H12}	22.4	55.8	973±52	0.29±0.09	1
P ⁵⁷ _{H12-t}	22.4	55.8	598±12	0.56±0.07	0.62
P ⁵⁷ _{H12-S-IPA}	22.5	55.7	565±27	0.34±0.05	0.58
C ⁵⁷ _{H2}	22.9	59	1190	0.7	1
C ⁵⁷ _{H2-t}	22.9	59	605±13	0.57±0.01	0.51
C ⁵⁷ _{H2-T}	22.9	59	762±30	0.22±0.04	0.64
C ⁵⁷ _{H2-S-CH2Cl2}	24	59	992	0.7	0.83
C ⁵⁷ _{H2-S-IPA}	19.7	82.3	475±13	0.28±0.04	0.4

Based on the Table I-5, it has been possible to conclude that all aging strategies applied (time, solvent and temperature) lead to a decrease in the aggregate size. From our point of view, the optimal approach, a close to equilibrium state, is time. However, time is obviously disadvantageous. For this reason, the second option which has given better results (in what refers to lower sizes), is Soxhlet extraction by using isopropyl alcohol as a solvent. Isopropyl alcohol removes PDMS chains which have or not weak interaction with surface. Therefore, the OM% can be reduced compared with the initial state. But this fact is only true for C silicas contrary to what it would be expected, since apparently PDMS chains in C silicas are attached covalently instead of physically as P silicas. The chains removed may be involved in entanglements with grafted chains and not directly bonded to the surface. On the other hand, it can be presumed that the physical interactions which are created by the physisorption method are strong enough to withstand Soxhlet extraction. To a certain extent, these physical interactions must be present in C silicas also. Henceforth, when referring to aged samples it will be meant time-aged or Soxhlet-extracted using isopropyl alcohol.

In Figure I-7 the same samples as in Figure I-2 appear (data in tables of Appendix I), though after aging. Samples with OM% < OMc% show small or no size

evolution, while for $OM\% > OM_c\%$, a rough two-fold decrease in size can be seen, especially for medium chain lengths.

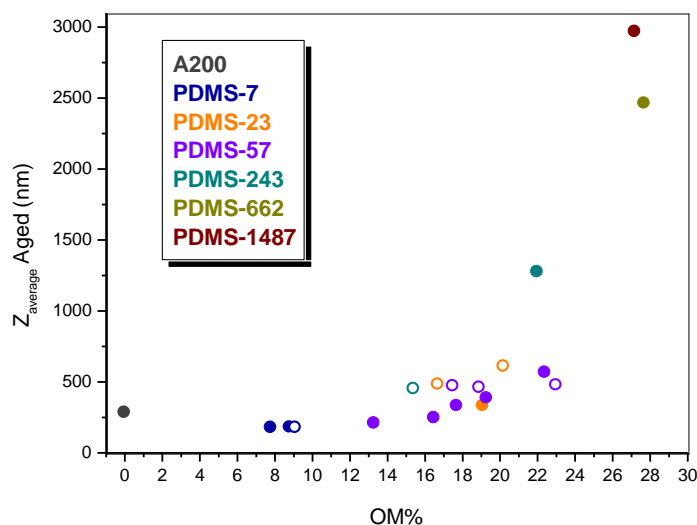


Figure I-7: Relation between $OM\%$ and $Z_{average}$, Solid symbols P silicas, open symbols C silicas. Same samples as in Figure I-2 but aged.

The results presented so far have been interpreted as follows. The size of the organosilica aggregates is controlled by two opposing interactions which are dominant in different ranges of the $OM\%$ scale: Van der Waals forces at $OM\% < OM_c\%$ and PDMS chain entanglements at $OM\% > OM_c\%$.

i) $OM\% < OM_c\%$: Virgin A200 is highly aggregated because of the strong interparticle forces derived from its high surface energy. Its size in ethanol is ~ 300 nm at the concentrations and conditions used in these experiments. Up to $OM_c\%$, the effect of PDMS incorporation in A200 is that of reducing the aggregate size. Near $OM_c\%$, the organosilica aggregate has decreased from ~ 300 nm to ~ 200 nm. The decrease in the aggregate size is caused by the progressive reduction of surface energy by the introduction of the PDMS on the surface.

As the $OM\%$ depends on CL, it is not possible to vary $OM\%$ in a continuous fashion in all the $OM\%$ range keeping experimental conditions constant. For example, under our standard experimental conditions, it is not possible to introduce PDMS-7 in amounts over a 9%. In the same way, it is not possible to introduce small $OM\%$ s of longer PDMS chains. In fact, with the CL used in this study, the $OM\%$ interval from 10 to 15 is only accessible under very specific conditions, as regards CL, polymer concentration in the feed, incorporation method and hydration degree of the silica.

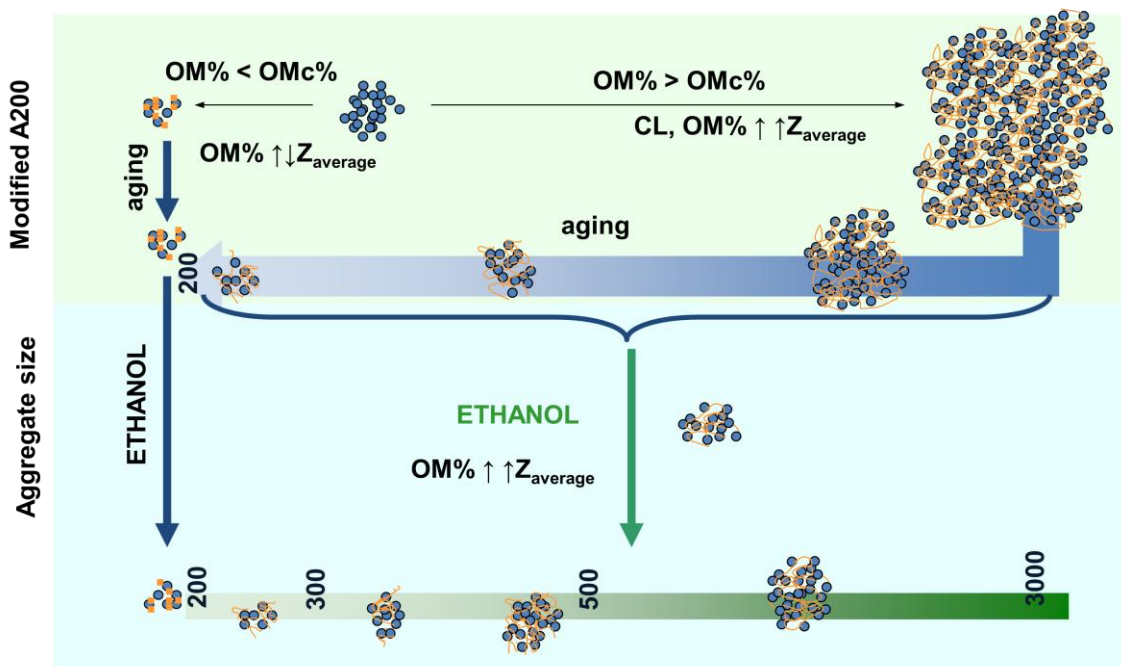
ii) $OM\% > OM_c\%$: As mass and CL increase, the probability that organosilica will agglomerate during its synthesis because of the entangling or the attach of more

than one aggregate with the same chain (bridging) of the PDMS chains increases. To measure Z_{average} , these organosilicas have been dispersed at 0.05 mg/ml in ethanol. In this solvent, only PDMS-7 is soluble and hence, ethanol will not be able to release the PDMS chains interactions for medium and long chain lengths. Obviously, the ability of the solvent to loosen entanglements will depend on the concentration of organosilica in the suspension, and, thus, the graphs in Figures I-2 and I-7 are only valid for that concentration.

In this OM% range, the aging of the organosilica prior to its dispersion in the solvent has to be considered. PDMS is well above its T_g at room temperature and hence, chains are highly mobile. Even if the chains become entangled during the drying after their synthesis in toluene, the dynamics of the chains at the silica surface progressively release some of those entanglements. Our experience shows that along a period of 6 months approximately, this disentangling phenomenon is active and perceptible. The strong scatter in the ethanol Z_{average} (Figure I-2) is caused by the different aging times of the organosilicas before its dispersion in the solvent. As ethanol is a bad solvent, it will not contribute much to a further releasing of the PDMS chains interactions, and hence the agglomerate size in this solvent will reflect the actual aging state of the organosilica before its dispersion.

In tables of Appendix I, the initial and final states of modified organosilicas with different chain lengths and procedures are collected. It can be concluded that for mediums chains, the reduction of A is more conspicuous as the chain length increases and stronger when the modification is done by chemisorption than by physisorption. Sizes in the aged state tend to be more similar to each other than on the initial states, and this is so because chemisorption leads initially to very large aggregates which, on aging, decrease in size more strongly than those produced by physisorption.

Scheme I-1 summarises the factors affecting the final size of the aggregates.

Scheme I-1: Factors affecting the final size of the organosilica aggregates.

3. Structure of the organosilica surface

In this section, the structure of PDMS on the organosilica surface is studied by means of solid state ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR. Besides these techniques, solid state ^1H MAS NMR was also used but, no significant information could extract from these spectra and thus, no ^1H MAS NMR spectrum of the organosilicas appears in this Thesis. The factors under study are: modification method and polymer concentration (PDMS feed), PDMS CL, hydration degree of the starting silica and aging. All factors will be studied decoupled from the rest as far as possible.

3.1. Solid state ^{29}Si CP/MAS NMR

To study the silica surface structure, solid state ^{29}Si cross polarization (CP) with magic angle spinning (MAS) NMR technique has been extensively used. It is thought advisable to describe in some detail the technique and the characteristic signals of the compounds under study. The elucidation of these signals will constitute the basis of the structural characterization of these silicon-containing products.

CP introduced by Pines *et al.*⁵⁹ was combined MAS to enhance the signal intensity of the silicon atoms near protons which are responsible for transmitting the polarization. It must be taken into account that the polarization transfer depends on the

distance of the silicon nuclei to the protons and thus, the intensity is not simply related to the abundance of the species⁶⁰.

Sindorf and Maciel pioneered this experimental technique to the study of the silica based adsorbents⁶¹⁻⁶³. To use as example, Figure I-8 shows ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the organosilica C²³_{H3}.

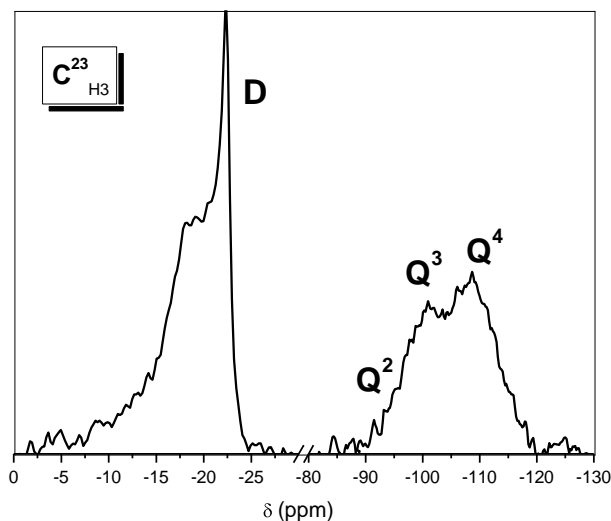


Figure I-8: ²⁹Si CP/MAS NMR spectrum for C²³_{H3}.

The spectrum exhibits two characteristic resonance regions^{49,64,65}, the inorganic **Q** at about -100 ppm, assigned to silanols and siloxane groups and the organic **D** region, associated to PDMS chains at about -20 ppm. Regarding Q region, the peak at -100 ppm (Q³) is assigned to free silanol groups, geminal silanols, at -90 ppm, (Q²) consists of two hydroxyl groups that are attached to one silicon atom. Finally, the peak at -110 ppm (Q⁴) belongs to siloxane groups. The structure of the described groups is presented in Chart I-4.

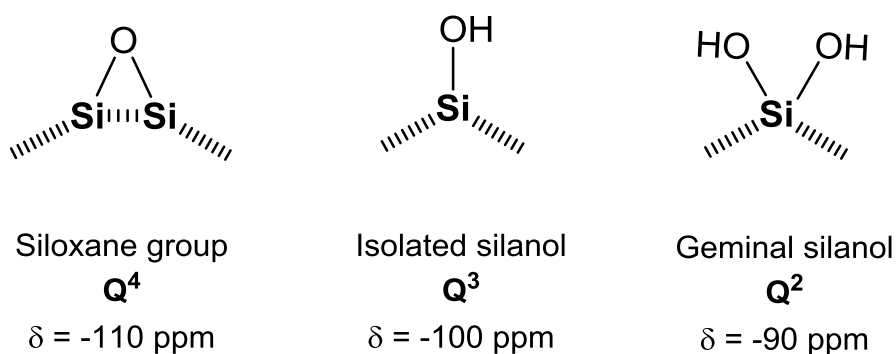


Chart I-4: ²⁹Si CP/MAS NMR signals in the inorganic Q region.

On the other hand, the organic D region presents up to 3 main signals²⁷. Figure I-9 shows ²⁹Si CP/MAS NMR spectra for PDMS-7, 23 and 57.

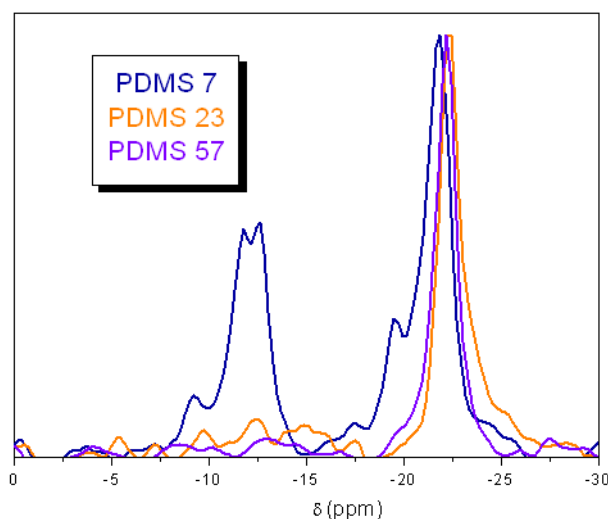


Figure I-9: ²⁹Si CP/MAS NMR spectra for PDMS of different chain lengths.

A signal at -22 ppm is characteristic of free liquid-like PDMS, mobile monomer units $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ ²⁷. The component at -18 ppm can be attributed to PDMS chains which are strongly interacting with the silica surface or units in a constrained environment. A component, corresponding to intermediate structures such as weakly mobile loops or tails involving a small number of DMS units, appears at -20 ppm. Besides, sometimes a fourth peak at -12 ppm is found that could be assigned to PDMS chain ends whose termination is a hydroxyl group^{66,67}. Chains ends are detected in PDMS-7 but not clearly in the rest of PDMS. All these structures and their corresponding ²⁹Si signal are schematized in Chart I-5.

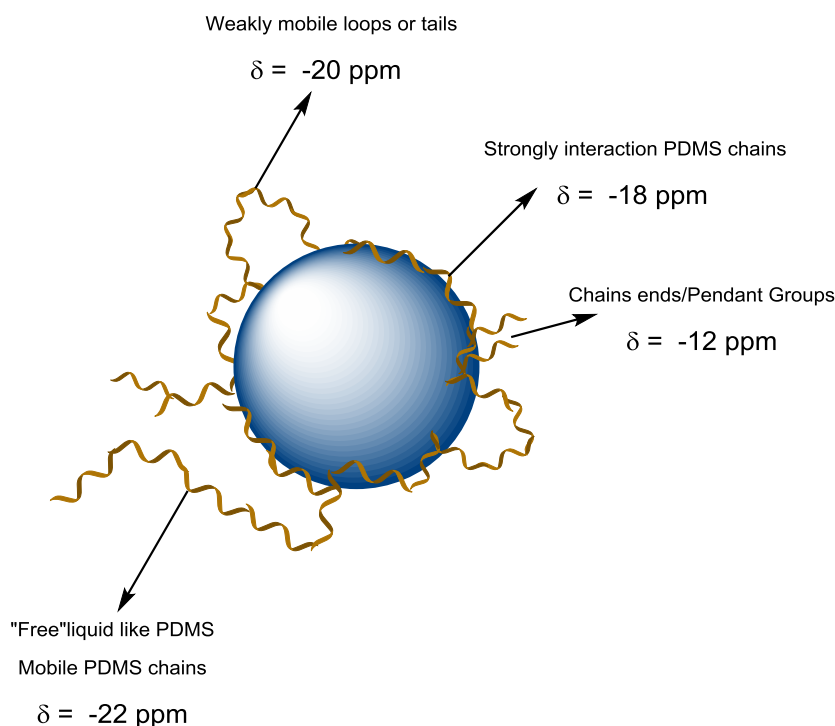


Chart I-5: Chemical shifts for the different ^{29}Si CP/MAS NMR PDMS signals in the organic D region.

Thanks to the sensitivity of the NMR signals to the arrangement of PDMS chains on the silica surface, it has been possible to elucidate the structure of the organic coating.

3.1.1. Modification method: Chemisorption vs. Physisorption

The arrangement of the PDMS chains on the surface depends on the modification method²⁷. As it was described in experimental part of this chapter, the grafting of chains is carried out using toluene reflux and Dean-Stark to remove the superficial water. In addition, PTSA is employed as a catalyst of this reaction. PTSA activates the silica surface and facilitates the condensation of chain ends of PDMS with silica silanols and hence, the grafting of the chains. Water molecules which are produced by the condensation will be eliminated by the Dean-Stark reflux and so on. The chemisorption method is favoured by this way.

The Figure I-11 presents ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for $\text{C}^{23}_{\text{H}3}$ and $\text{P}^{23}_{\text{H}1}$ and $\text{C}^{243}_{\text{H}1}$ and, $\text{P}^{243}_{\text{H}1}$. It must be highlighted that all the spectra which are shown in this Thesis, have been normalized to the Q^4 signal intensity.

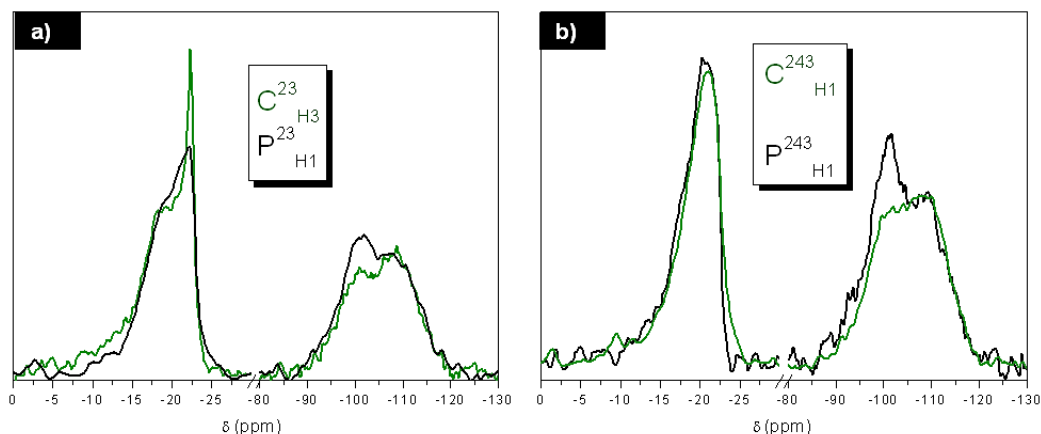


Figure I-11: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for a) $\text{C}^{23}_{\text{H}3}$ and $\text{P}^{23}_{\text{H}1}$ and b) $\text{C}^{243}_{\text{H}1}$ and $\text{P}^{243}_{\text{H}1}$.

The structure of the PDMS on silica surface will be rationalized attending to the two spectral regions:

D region: For PDMS-23, chemisorption leads to a stronger signal at -22 ppm as compared to physisorption, indicating higher mobility of the chemisorbed chains. This is in agreement with the literature²⁷ in which it was reported that chemisorbed chains tend to arrange perpendicular to the silica surface while physisorbed ones tend to coat the surface arranging parallel to it.

For PDMS long chains, (> 243), the D region appears upfield shifted compared to $\text{C}^{23}_{\text{H}3}$ and $\text{P}^{23}_{\text{H}1}$ which indicates less mobility of the chain²⁷, caused by the onset of chain entanglements and loops. These entanglements additionally attach aggregates one to another (bridging) what further reduces chain mobility. No significant changes are seen but only a small contribution of -22 ppm in $\text{C}^{243}_{\text{H}1}$.

Q region: For both chain lengths, the intensity ratio $I_{\text{Q}^3}/I_{\text{Q}^4}$, is larger in P than in C silicas. This is a consequence of two effects: first, Q^3 is indeed smaller in C samples because of the chemical grafting of the chain which obviously reduces the Q^3 concentration. Second, bearing in mind that these NMR spectra are recorded as CP measurements, Si atoms close to protons are enhanced in intensity and therefore, for physisorption, where the silica silanols are close to the PDMS backbone or hydroxyl chain ends, higher intensity of Q^3 compared to C silicas are expected. The trend of grafted PDMS chains to be in normal position with respect to silica surface reduces CP efficiency. Accordingly, the Q region structure will be characteristic of the modification process. As a visual summary, both arrangements of the PDMS chains on the silica surface are represented in the Chart I-6.

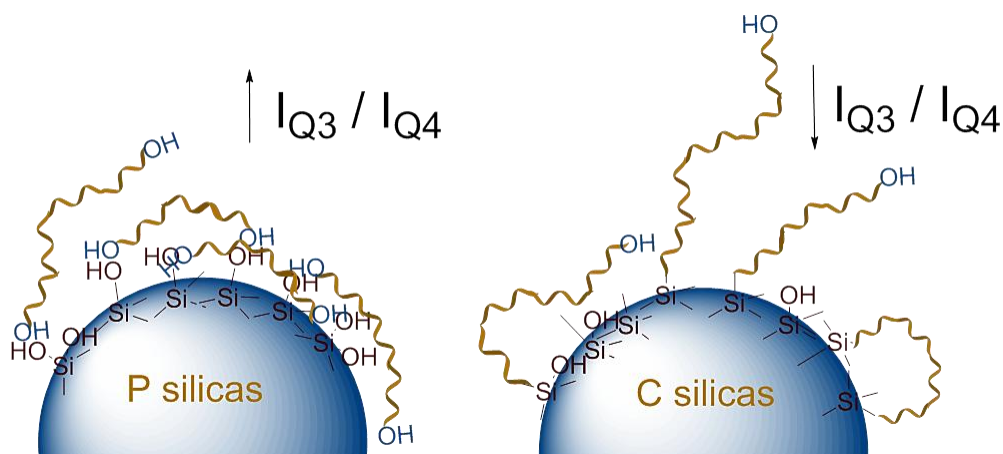


Chart I-6: Arrangement of the PDMS chains on the silica surface for medium and long chains.

The Q region for P^7_{H1} and C^7_{H1} behave in a different way. The ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for these organosilicas are found in Figure I-12.

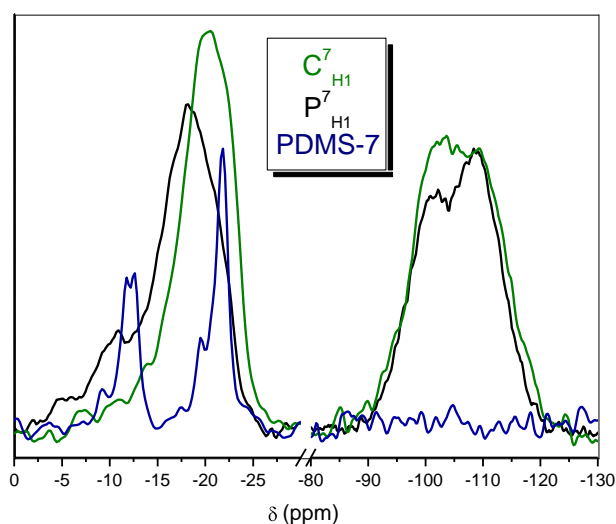


Figure I-12: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of C^7_{H1} , P^7_{H1} , and PDMS-7.

As compared to C^7_{H1} , P^7_{H1} exhibits a less intense Q^3 signal. This means that in this case, either CP is stronger in C silicas and/or silanols have reacted more in P silicas, or both. In P^7_{H1} silica a certain number of silanols have disappeared through grafting, making Q^3 signal smaller, and CP is feeble in comparison with longer chain P silicas. Additionally, chains of 7 units may be too short for being able to arrange parallel to the silica surface and interact with the silanols. There is an average of 2 silanols per nm^2 what makes the distance between them on average equal to or longer than the extended 7 units chain⁴⁸.

On its turn, on C^7_{H1} silica, under our experimental conditions, many of the condensation reactions are between PDMS chains and not with silica surface, what leaves a higher concentration of surface silanols unreacted (and thus contributing to Q^3) than in other C silicas. Furthermore, an intense signal at -20 ppm is observed for C^7_{H1} and the chain ends are less visible, suggesting again an auto-condensation between PDMS chains to form longer chains. The comparison in arrangement for both modified silicas can be represented as shown in Chart I-7.

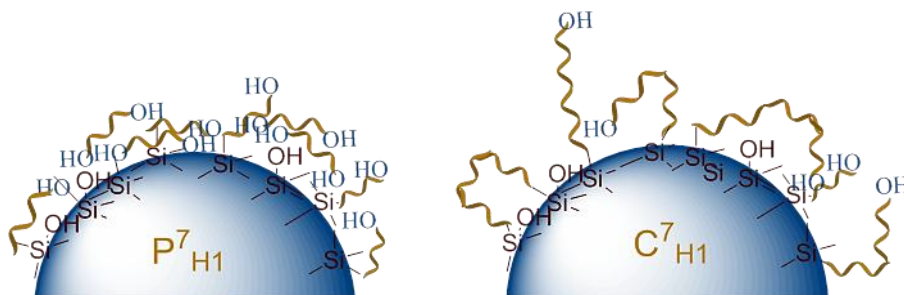


Chart I-7: Arrangement of the PDMS chains on the silica surface for organosilicas modified with PDMS-7.

In this section it has been shown that, when modifying with PDMS of $CL > 7$, polymer chains in C organosilicas tend to be more perpendicular to the silica surface than P organosilicas. These different chain arrangements have a direct impact on the size of the aggregates produced with C and P organosilicas modified with the same chain length PDMS. In Table I-1, it was shown that the aggregates produced with chemisorption are larger than those produce by physisorption. In C silicas, PDMS chains are more prone to entangling to one another and even bridging silica aggregates, due to the extended arrangement. These entanglements will contribute to the agglomeration of the silica particles (or aggregates) and hence, larger $Z_{average}$ are obtained for C silicas than for P silicas where chains are, on average, more parallel to the silica surface.

3.1.2. *PDMS feed concentration*

In previous sections we have described the effect of PDMS feed concentration. An increase of OM% for most of the samples with higher starting polymer concentration was observed (Table I-3). However no differences in $Z_{average}$ were found.

Besides from these observations, the surface structure of these organosilicas was checked. The ^{29}Si CP/MAS NMR spectra in Figure I-13 for silicas C^7_{H1} and $4\times\text{C}^7_{\text{H1}}$ are presented.

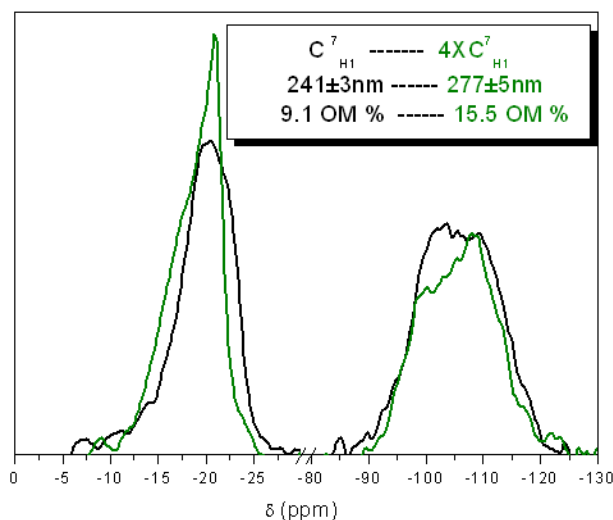


Figure I-13: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for C^7_{H1} and $4\times\text{C}^7_{\text{H1}}$ organosilicas. The legend indicates Z_{average} and OM% for both organosilicas.

When the chemisorption of the short chains is accomplished increasing four times the initial concentration, $4\times\text{C}^7_{\text{H1}}$, important changes in the arrangement of the organic coating are observed. As Figure I-14 shows, the ratio $I_{\text{Q3}}/I_{\text{Q4}}$ decreases considerably for $4\times\text{C}^7_{\text{H1}}$. The intensity decrease of Q^3 can be attributed to a situation where the chains are extended. Furthermore, the peak in region D becomes narrower and shifts to upfield, indicating an increase of the PDMS chain mobility. These evidences together with the increase in OM% strongly suggest that auto-condensation of chains takes place when PDMS-7 is presented in the reaction medium. Presumably, the CL of the resulted polymer grafted is higher but unfortunately it is experimentally complicated to prove it.

3.1.3. Hydration of the starting silica

As stated before, (see Table I-4), the hydration degree of silica leads to almost two-fold increase of the OM% in C silicas. In contrast, a strong decrease of OM% in P silicas is observed when hydration degree increases from H1 to H3. The spectra for the samples $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$ and $\text{P}^{57}_{\text{H3}}$ (both with stirring time 2 h) are collected in Figure I-14. The intensity ratio $I_{\text{Q3}}/I_{\text{Q4}}$ is larger in $\text{P}^{57}_{\text{H3}}$ than in $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$ silica. In D region, $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$ spectrum shows a more intense signal at -22 ppm while $\text{P}^{57}_{\text{H3}}$ has more component at -20 ppm what

indicates limited mobility of the polymer chains. Therefore, surface structural changes are observed for P silicas with different degrees of hydration. This is due to the mass incorporated. When the OM% is low, the PDMS chains are closer to the silica surface (overall in P silicas) and thus, chains have less mobility.

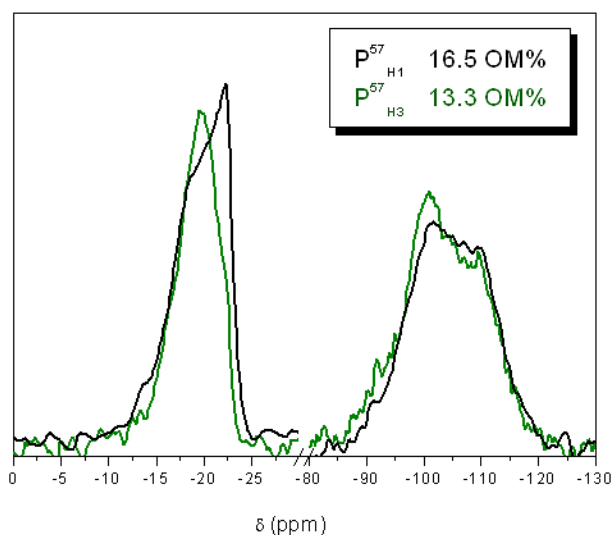


Figure I-14: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$ and $\text{P}^{57}_{\text{H3}}$. OM% is included in legend.

In Figure I-15, the effect of hydration of starting silica for C^{23} is shown. As the hydration degree increases and, hence, the OM%, the relative intensity of the peak at -22 ppm does so (see Figure I-15b). The ratio $I_{\text{Q3}}/I_{\text{Q4}}$ decreases when hydrated silica is modified, in agreement with a perpendicular arrangement of the chains on the silica surface.

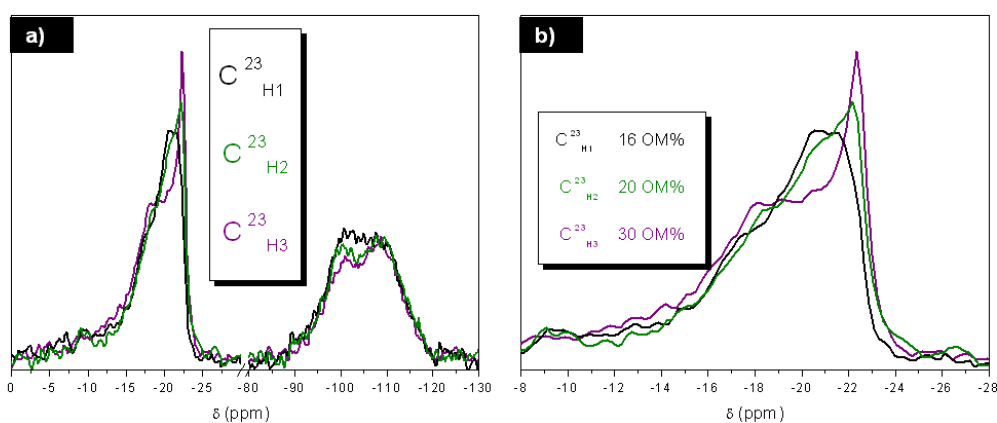


Figure I-15: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for $\text{C}^{23}_{\text{H1}}$, $\text{C}^{23}_{\text{H2}}$, and $\text{C}^{23}_{\text{H3}}$. b) is a magnification of a) spectra. OM% is included in the legend.

3.1.4. PDMS chain length

Figure I-16 shows the comparison of the three organosilicas modified with chains length, 7, 57 and 243 by physisorption (Figure I-16a) and chemisorption (Figure I-16b). Before discussing the figure, it has to be borne in mind that the experiments collected in it correspond to modifications done with H1 silica, which means that physisorption was favoured (OM% ~19%, Table I-1) and chemisorption not (OM% ~18%, Table I-1) for medium chain lengths.

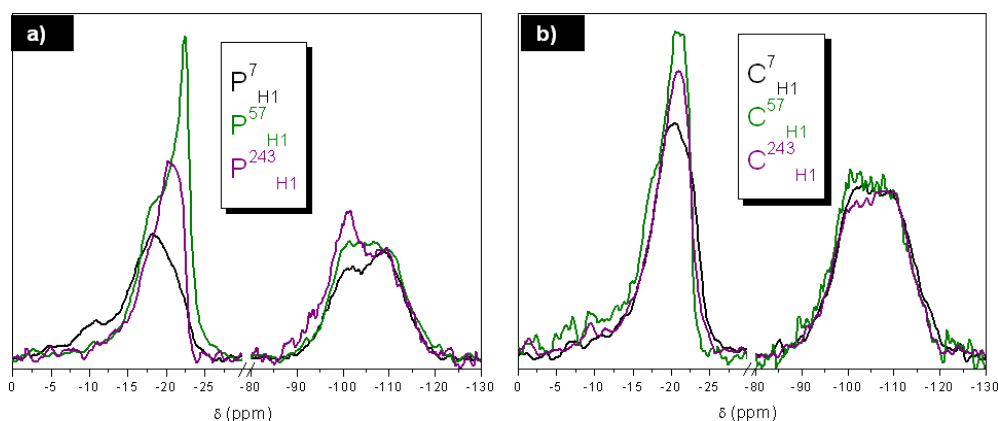


Figure I-16: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of a) P^7_{H1} , $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$ and, $\text{P}^{243}_{\text{H1}}$ and b) C^7_{H1} , $\text{C}^{57}_{\text{H1}}$ and, $\text{C}^{243}_{\text{H1}}$.

Changes in the characteristic signals depend on CL are observed in P silicas while not so pronounced in C organosilicas. For physisorbed PDMS medium chains, $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$, a narrow peak at -22 ppm is observed indicating high mobility of the chains. This fraction of highly mobile chains requires surpassing a minimum mass incorporation (over OMc%) as in $\text{P}^{57}_{\text{H1}}$, where the component at -22 ppm is well defined. As the CL increases, the maximum of the D band upshifts, indicating a reduction in mobility due to formation of entanglements and/or bridging. In addition, higher intensity in Q^3 signal is observed when chain length increases. This fact can be attributed to the efficiency of CP as a consequence of increase of chain length and the promotion of horizontal arrangement of PDMS chains incorporated. Finally, for short chain lengths, their characteristic components at -18 ppm and -12 ppm are seen.

For organosilicas modified by the chemisorption method (see Figure I-16b), small differences are detected in the D region related to the width of the peak while its position around -20 ppm is similar for all. This is an expectable result for C^7_{H1} and $\text{C}^{243}_{\text{H1}}$, the former because short chains are conformationally poor; and the latter because long chain lengths are entangled or forming loops. However, $\text{C}^{57}_{\text{H1}}$ shows no

well-defined -22 ppm component because being prepared with H1 silica, OM% is among the lowest found for PDMS medium chains. As mass incorporated decreases, the intensity of peak corresponding to mobile chains (-22 ppm) does so.

3.1.5. Aging

In the section 2.3, it was revealed that the aggregate size depends on surface dynamics of the organosilica coating. Although the rate of aggregate size decrease is different for each organosilica system, the trend is similar. As a consequence, it was suspected that a chain rearrangement was taking place.

By studying the samples' surface by NMR along time or in aged organosilicas, it is possible to follow the structural evolution of the PDMS chains towards the equilibrium state. The dynamics of this process is strongly dependent on the CL: the equilibrium is quickly reached in silica modified with PDMS-7 and extremely slowly in PDMS CL > 243 units and hence, evolution of the PDMS structure is not seen or very scarcely in these cases. For chains medium CL, however, the time scale for significant changes is such that it can be followed along the Thesis progress.

Figure I-17 shows the ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of samples $\text{P}^{23}_{\text{H1}}$ and $\text{P}^{23}_{\text{H1-t}}$, the latter recorded 6 months after the former. The component at -22 ppm is reduced and components at higher shifts show a larger intensity for $\text{P}^{23}_{\text{H1-t}}$. In Q region, a slightly increase of the Q^3 intensity is observed as could be expected. These spectral changes are in agreement with chains becoming more attached to the silica surface and thus, with less mobility as time proceeds.

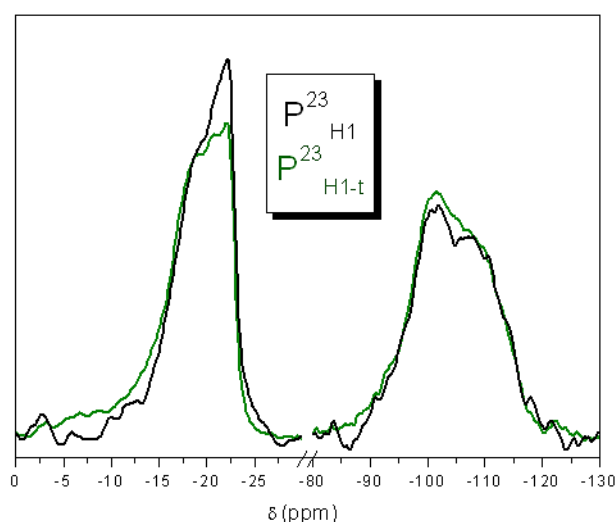


Figure I-17: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for $\text{P}^{23}_{\text{H1}}$ and $\text{P}^{23}_{\text{H1-t}}$.

The reduction in Z_{average} is compatible with the disentanglements occurring along time because of the progressive adsorption of longer sequences of PDMS onto the silica surface as shown in Chart I-8

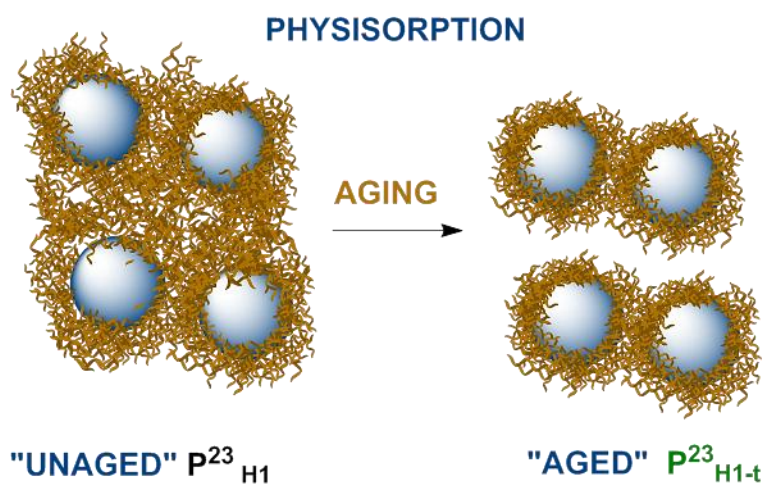


Chart I-8: Rearrangement of PDMS medium chains for physisorbed organosilicas.

On the other hand, the structural evolution in time of the C silicas is exactly the opposite. The PDMS chains tend to be progressively more detached from the surface. In Figure I-18 where the ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of sample C^{23}_{H1} and C^{23}_{H1-t} are presented, it can observe how the -22 ppm component is defined.

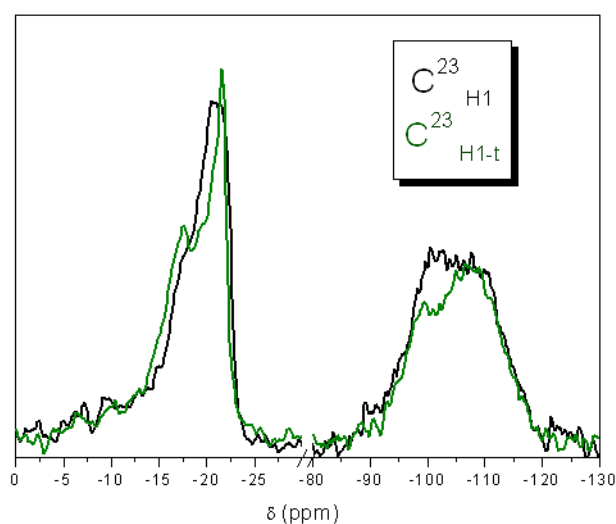


Figure I-18: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra for C^{23}_{H1} and C^{23}_{H1-t} .

In addition, the component at -18 ppm is shown as a sharp peak instead of a shoulder, showing a change in the environment of PDMS chains closed to surface. The grafted chains reorganize themselves with time and progressively become more perpendicular

to the surface. Two different environments of Si atom in the chain are detected; part of the chain which is anchored to the surface (-18 ppm) and the rest of the chain which is free of interactions (-22 ppm). The intermediate moieties which are present in the sample shortly after being prepared evolve toward one of these two situations of equilibrium, *associated chains* or *free liquid-like chains*. In this case, the Q region also provides valuable information. The I_{Q3}/I_{Q4} ratio decreases for C_{H1-t}^{23} , which is in agreement with the PDMS chains turning perpendicular to silica surface.

These variations in the signals are compatible with a progressive disentangling of the chains, which leads to a decrease in $Z_{average}$. Chart I-9 represents these changes in surface structure.

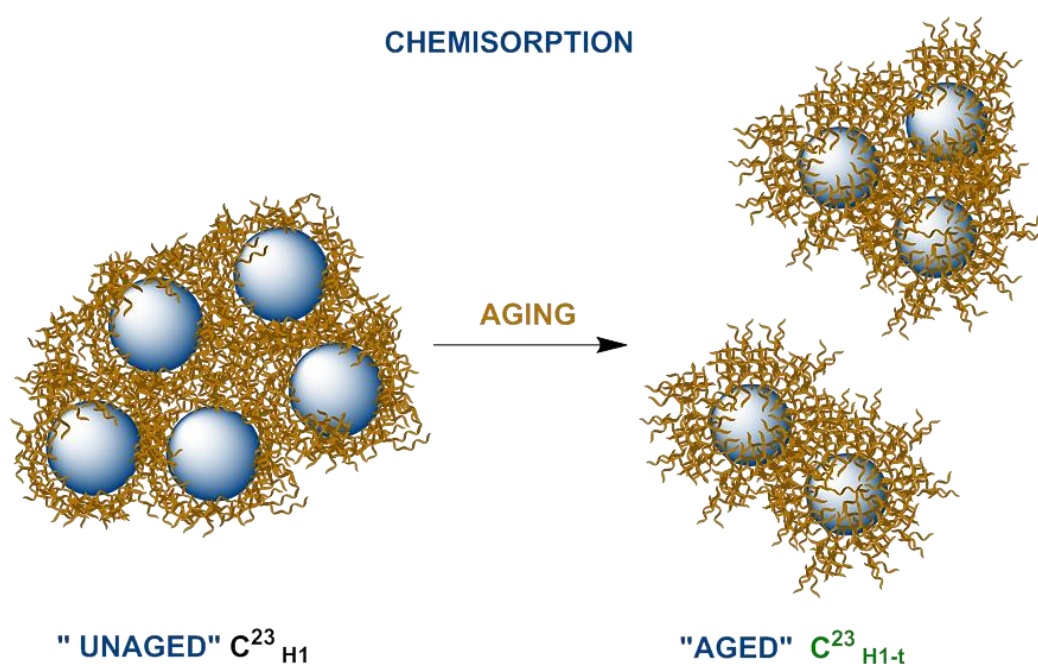


Chart I-9: Rearrangement of PDMS medium chains for chemisorbed organosilicas.

3.2. *Solid state* ^{13}C CP/MAS NMR

^{13}C CP/MAS NMR brings more information concerning the molecular structure of the PDMS chains. In Figure I-19, the ^{13}C CP/MAS NMR spectra of the samples PDMS-243, P_{H1}^7 , P_{H1}^{57} , and P_{H1}^{243} (Figure I-19a) and C_{H1}^7 , C_{H1}^{57} , and C_{H1}^{243} (Figure I-19b) are presented. These organosilicas were obtained from A200 H1 and the spectra were registered shortly after being prepared.

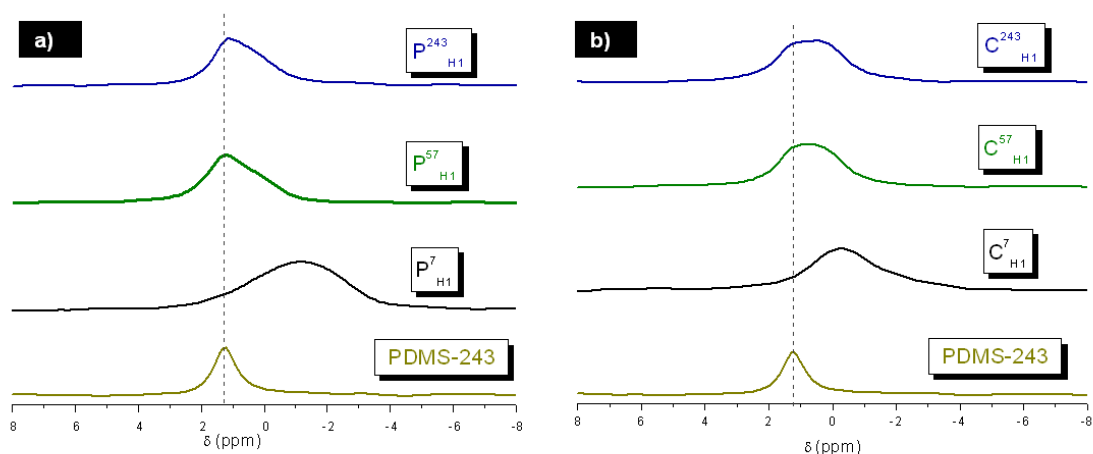


Figure I-19: ^{13}C CP/MAS NMR spectra of some organosilica.

The signal corresponding to carbon atoms of methyl groups of PDMS appears narrow and centered at 1.28 ppm in the polymer PDMS-243. This signal's chemical shift (δ) and width vary with the interaction between PDMS chains and the silica surface. The signal appears broad and downshifted as the interaction of the chains with silica surface increases.

3.2.1. Organic mass percentage

In Figure I-20 the chemical shift of carbon atoms is plotted as a function of OM% in the synthesized organosilicas. In this figure a trend is clearly observed. As OM% increases, the carbon signal upshifts and are closer to δ (CH_3) of the free polymer. However, ^{13}C CP/MAS NMR is not able to distinguish between both modification methods, as well as it does ^{29}Si CP/MAS NMR.

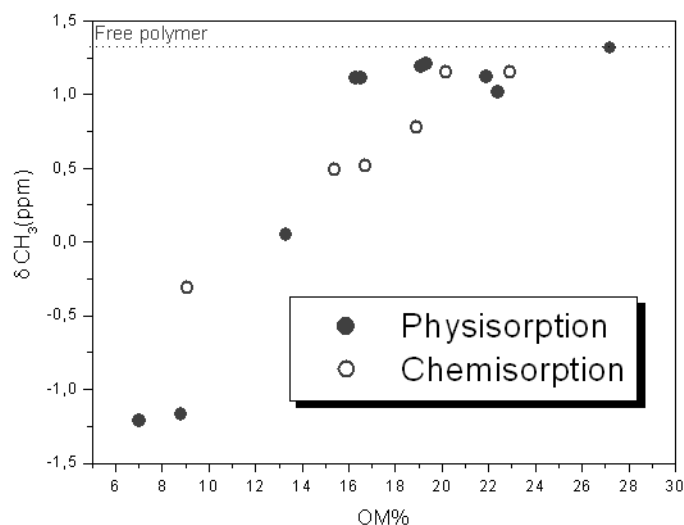


Figure I-20: Chemical shifts of $-\text{CH}_3$ in ^{13}C CP/MAS NMR spectra as a function of organic mass incorporated in C and P silicas. Solid symbols P silicas, open symbols C silicas. Free polymer dot line.

On the other hand, with comparable OM%, $\text{C}^7_{\text{H}1}$ shift is higher than $\text{P}^7_{\text{H}1}$. This result could be justified based on auto-condensation of chains which is produced in medium of reaction for $\text{C}^7_{\text{H}1}$ previously mentioned, generating longer chains than its P homologous and hence, they have less interaction with surface. Moreover, if the PDMS feed increase, $4 \times \text{C}^7_{\text{H}1}$, it is possible found changes in $\delta(\text{CH}_3)$ compared to $\text{C}^7_{\text{H}1}$. Figure I-21 shows ^{13}C CP/MAS NMR spectra for $\text{C}^7_{\text{H}1}$ and $4 \times \text{C}^7_{\text{H}1}$. The OM% of $4 \times \text{C}^7_{\text{H}1}$ is 15.5%, and thus it seem logical that the carbon signal of PDMS chain for $4 \times \text{C}^7_{\text{H}1}$ shifts at low fields, becoming similar to shifts of silicas modified with medium chain, following the previously observed trend with the OM%. But also, this signal appears narrower than $\text{C}^7_{\text{H}1}$ signal. Therefore, it could suppose that the condensation of PDMS-7 chains takes place in the reaction medium as it was predicted.

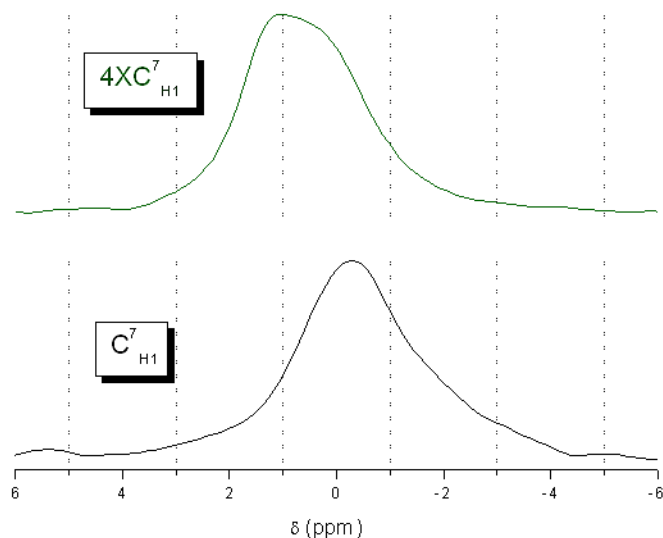


Figure I-21: ^{13}C CP/MAS NMR spectra of C^7_{H1} (black) and $4\times\text{C}^7_{\text{H1}}$ (green).

3.2.2. Aging

The Figure I-22 plots δ of the carbon signal of PDMS chains as a function of chain length for P silicas (Figure I-22a) and C silicas (Figure I-22b) *unaged* (in black) and *aged* (in green).

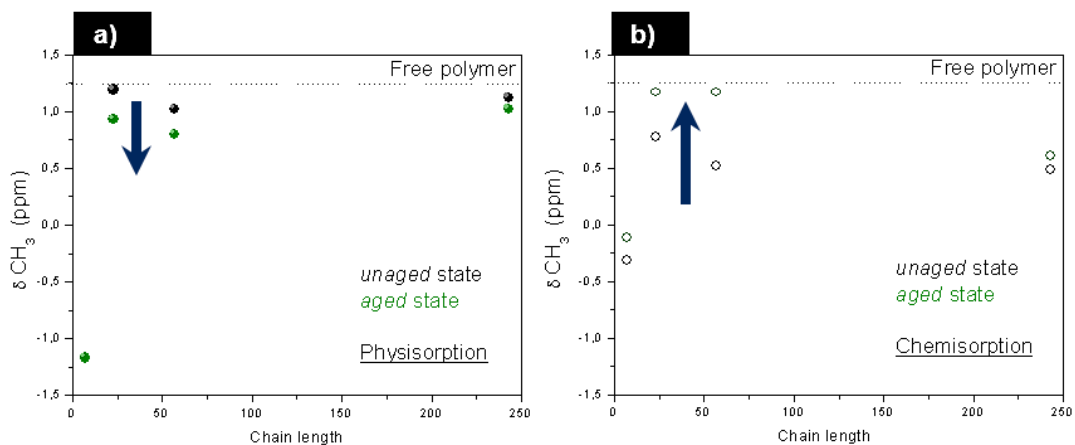


Figure I-22: Chemical Shifts in ^{13}C CP/MAS NMR spectra as a function of chain length in C and P silicas. Solid symbols P silicas, open symbols C silicas. Free polymer dot line.

For physisorbed silicas, these signal shifts at high fields with aging, indicating a strengthening of the interaction polymer/surface, as was previously observed by ^{29}Si CP/MAS NMR spectra.

The opposite is true for C silicas (Figure I-22b); for *unaged* samples the δ (CH₃) are far from the free polymer values, whereas for C aged samples δ (CH₃) tend to that of the free polymer, especially for medium chain length. This fact agrees well with the explained above effect detected with ²⁹Si CP/MAS NMR spectra assigned to the PDMS chains becoming extended and normal to silica surface.

On the other hand, in graphs of Figure I-22 it can be observed that no significant changes in δ are observed for short and long chains in the time scale of the experiments.

Along this section 3, it has been shown that the chain arrangement of PDMS on the surface depends on the PDMS CL and the modification method, P o C. The structure is also strongly dependent on the OM%, which depends not only on the concentration of the polymer, but also on the hydration degree of the starting silica. The aging of the samples, natural or accelerated, is one of most important experimental conditions to take into account, since as aging proceeds the structure of PDMS on surface changes. It has been also shown how controlling these experimental conditions enables delimiting the final size of the organosilica aggregate, which is essential for the final purpose of this Thesis.

4. Thermal stability of organosilicas

The thermal degradation of PDMS chains and its mechanism have been widely studied by Camino *et al.*^{68,69}. It has been found that there are, at least, two degradation steps in oxidative atmosphere. The depolymerisation of PDMS to volatile cyclic oligomers takes place at temperatures lower than 400 °C. In the second step, the oxidation of methylsilyl groups in the gas phase is produced, above 400 °C. Moreover, it has been proved that the degradation of PDMS leads to the final formation of silica as residue. This residue amount varies from 15-47 wt% for PDMS chains. This variation is due to the fact that in TGA measurements, silica from gas phase oxidation randomly falls on the sample pan or on the weighting arm of the balance, adding weight to the silica formed by oxidation in the condensed phase^{66,67}. Therefore, the TGA data can not use to estimate quantitatively the OM%. In Figure I-23, TGA curves for PDMS-7, PDMS-57, and PDMS-1487 are plotted. All PDMS thermal decomposition experiments which will be presented in this Thesis were carried out in oxidative atmosphere and in the high resolution mode as it is indicated in the Instrumental Techniques Appendix. The PDMS thermal degradation found in literature^{66,67} is referred to polymer but not oligomers. For this reason, PDMS-7 and PDMS-57 don't behave exactly as it has been described.

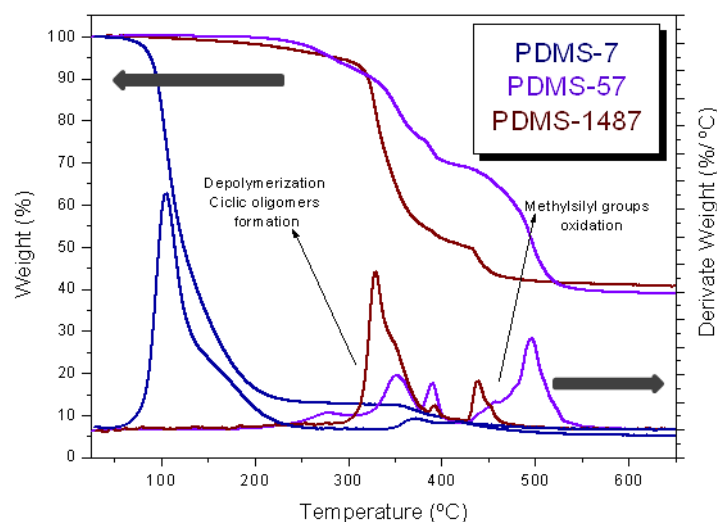


Figure I-23: TGA in air for PDMS of different chain lengths.

Thermal stability is closely related to the CL. PDMS-7 start to degrade at lower temperatures. Short chains depolymerise quickly and the methylsilyl groups are oxidized at 350 °C. Moreover, final residue is lower than for the rest of PDMS.

As the CL increases, depolymerisation delays and the two degradation steps can be observed clearly. However, for PDMS-1487, the degradation become easier compared to PDMS-57 although, the final value of residue is similar for both.

The thermogravimetric analysis of some organosilicas has been carried out to complete the study of factors which affect to modification and that have been described along this chapter.

4.1. Chemisorption method vs Physisorption method

Some studies have reported the thermal decomposition of PDMS supported onto silica particles^{70,71}. In these works, both depolymerisation and oxidation processes are observed but are not clearly distinguished. In Figure I-24, TGA curves for P²³_{H1} and C²³_{H2} are shown in order to compare the thermal stability of the organosilicas obtained by P and C methods. Both TGA curves show a unique degradation step, which probably refers to the two degradation steps.

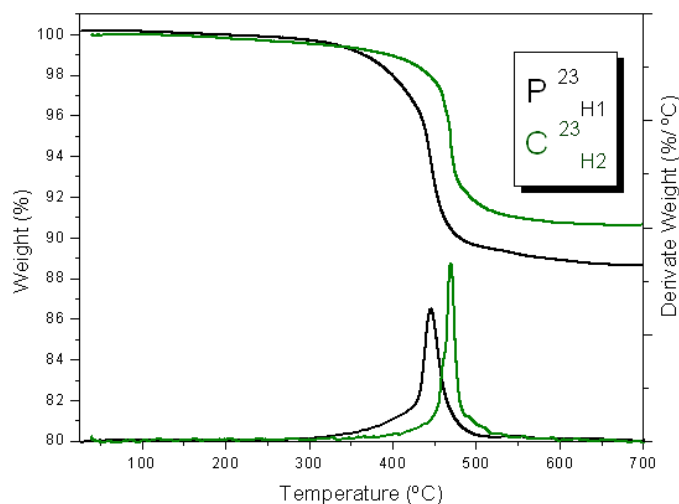


Figure I-24: TGA curves in air for modified-silica particles P^{23}_{H1} and C^{23}_{H2} .

Differences have been found in the thermal stability of the organosilicas depending on the synthetic method. In general, the thermal stability is higher for C silicas compared to P ones. It can be assumed that the grafted chains degrade at higher temperatures than those that are physisorbed. In addition, lower values of residue are obtained for P silicas than for C silicas.

As there is one only weight loss step, the temperature of the maximum decomposition rate, T_{max} , was chosen as the value to compare the thermal stability of the different organosilicas. In Figure I-25, T_{max} has been represented as a function of OM%.

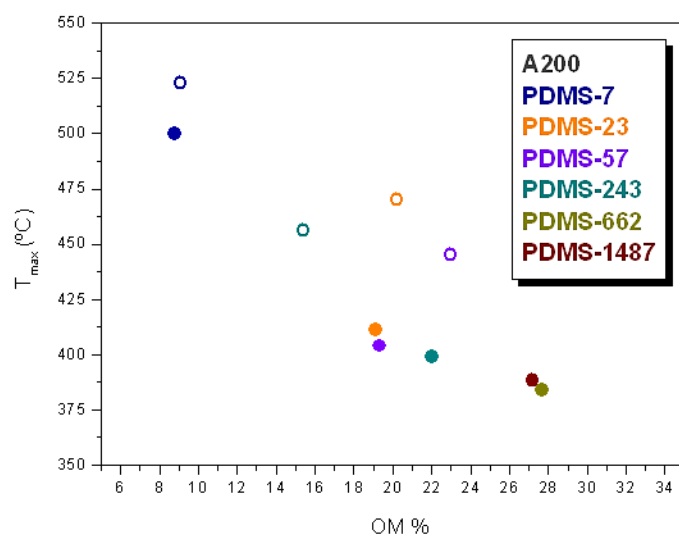


Figure I-25: Maximum decomposition rate temperature, T_{max} , as a function of OM% in the modified organosilicas. Solid symbols P silicas, open symbols C silicas.

In this plot, it can observe that the highest T_{\max} values correspond to silica modified with short PDMS CL. T_{\max} of the organosilicas decreases as the chain length increases for both types of samples and the thermal stability seem to be dependent on OM%.

4.2. PDMS feed concentration

The thermogravimetric studies were useful as supplementary information on the experimental conditions which determine the structure of the organic coating in the organosilica. For instance, the effect of the starting polymer concentration has been studied by this technique, particularly for the organosilicas C^7_{H1} and $4xC^7_{H1}$. Their corresponding TGA curves appear in Figure I-26.

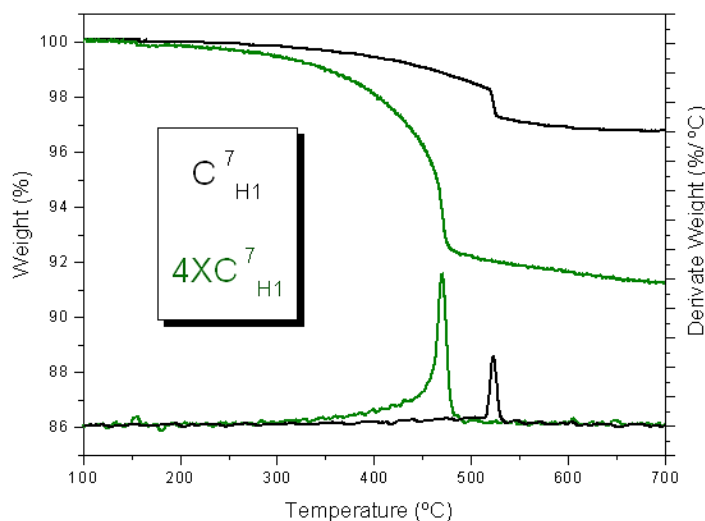


Figure I-26: TGA curves for C^7_{H1} and $4xC^7_{H1}$ organosilicas.

The information extracted from the curves follows the same trend observed in Figure I-25. As OM% increases, T_{\max} decreases. Moreover, lower values in residue are obtained when the concentration of PDMS is increased four times. Besides, the higher OM% in $4xC^7_{H1}$, the auto-condensation of short chains to form long PDMS could be responsible for these differences.

4.3. Hydration degree of starting silica

Another effect to analyse by TGA was the hydration of the starting silica. In Figure I-27a the thermograms for C^{23}_{H1} and C^{23}_{H2} appear. In this figure, a higher residue for C^{23}_{H1} than C^{23}_{H2} is observed as a result of the higher mass incorporation in hydrated A200 H2 silica. However, contrary to what was expected, the thermal stability of C^{23}_{H2}

is greater than C^{23}_{H1} . This could be related to the fact that in chemisorption conditions with dehydrated silica there is competitiveness between physical and chemical interactions. Therefore, the structure of the PDMS chains on C^{23}_{H1} is more similar to that of a P organosilica which tend to be less thermally stable comparing to C silicas.

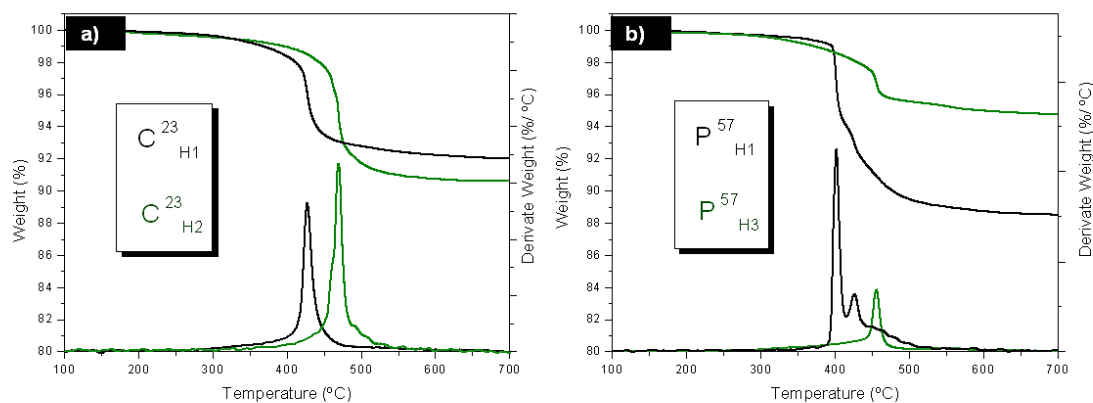


Figure I-27: TGA for modified-silica particles a) C^{23}_{H1} and C^{23}_{H2} and b) P^{57}_{H1} and P^{57}_{H3} .

Just the opposite occurs with physisorbed silicas. Figure I-27b shows the thermal analysis for P^{57}_{H1} and P^{57}_{H3} . In P silicas, there is a lower residue and lower thermal stability for dehydrated silica P^{57}_{H1} due to the higher mass incorporation compared to P^{57}_{H3} .

4.4. Aging

Finally, the structural reorganization was investigated by TGA. Figure I-28 shows thermal analysis of *unaged* P^{57}_{H1} and the same sample after aging P^{57}_{H1-t} . T_{max} for *aged* sample is higher than the same sample shortly after being prepared. This could be explained by the aging effect in P silicas that tends to strengthen the interaction of polymer chains with silica surface, in agreement with the polymer structures elucidated by NMR experiments.

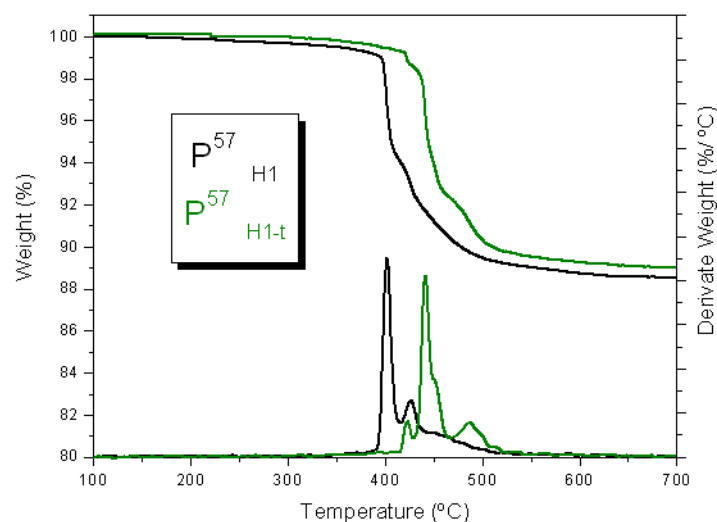


Figure I-28: TGA curves for P^{57}_{H1} and P^{57}_{H1-t} .

Figure I-29 shows the thermograms corresponding to C^{57}_{H2} and the same sample after being aged with time and by Soxhlet extraction C^{57}_{H2-t} and $C^{57}_{H2-S-IPA}$, respectively.

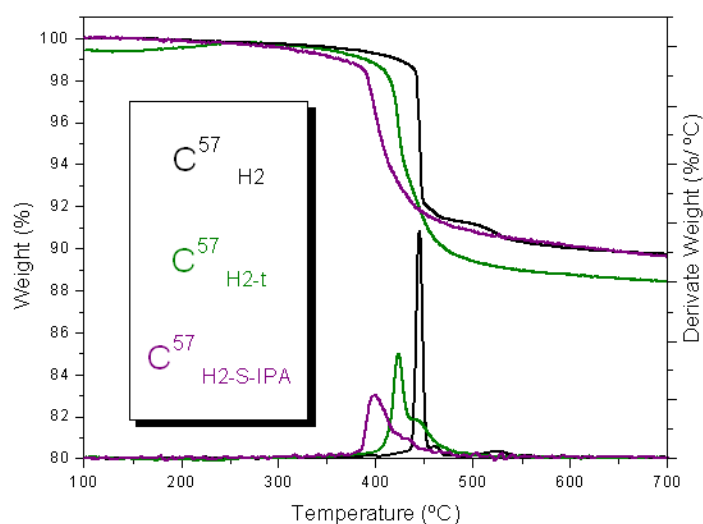


Figure I-29: TGA for C^{57}_{H2} , C^{57}_{H2-t} , and $C^{57}_{H2-S-IPA}$.

T_{max} decreases for C^{57}_{H2-t} and $C^{57}_{H2-S-IPA}$ compared to C^{57}_{H2} . An explanation for this result could be attributed to the disentanglement of chains which tend to be extended with aging and thus, its degradation will take place earlier.

While for unaged samples C silicas seem to be more stable than P ones, in the aged samples this fact vanishes, as aged P samples tend to be more stable while aged C samples tend to be more instable. This peculiar and well documented behaviour remains to be understood. This result is in agreement with the observations by ^{13}C CP/MAS NMR. The chemical shift of unaged P silicas is more similar to free polymer,

but after aging the chemical shift of C silicas seem to be more similar to free polymer and hence, aged C silicas degrade at lower temperatures.

5. Conclusions

The surface modification of silica nanoparticles (12 nm) with PDMS has been carried out. The yield (OM%) and the coating structure are strongly dependent on the experimental conditions. In this work, these experimental conditions have been studied in depth: modification method (chemisorption and physisorption), CL, feed concentration, stirring time, hydration degree of the raw silica and aging.

The OM% determines the aggregate size of the organosilica, whose control is crucial to produce transparent, continuous and superhydrophobic coatings. Low OM% is translated into small aggregates. The OM% incorporated can be controlled. It was possible to obtain low OM% using:

- Short or medium CL.
- Physisorption better than Chemisorption
- Hydrated silicas by physisorption and dehydrated silicas by chemisorption: Increasing hydration degree of silica leads to higher OM% if the PDMS is incorporated by chemisorption. The opposite is true for physisorption.
- Stirring time about 72 h for physisorbed silicas produces higher OM% however smaller aggregate size than for 2 h of stirring time are obtained.

Moreover, the decrease in aggregate size of both organosilicas, P and C, with aging has been proved. However, this aging process is quite difficult to control, in particular when medium CL are used.

On the other hand, the surface structure of the PDMS chains on silica surface have been also investigated by solid state ^{29}Si CP/MAS NMR and ^{13}C CP/MAS NMR. Based on these studies it can be concluded that:

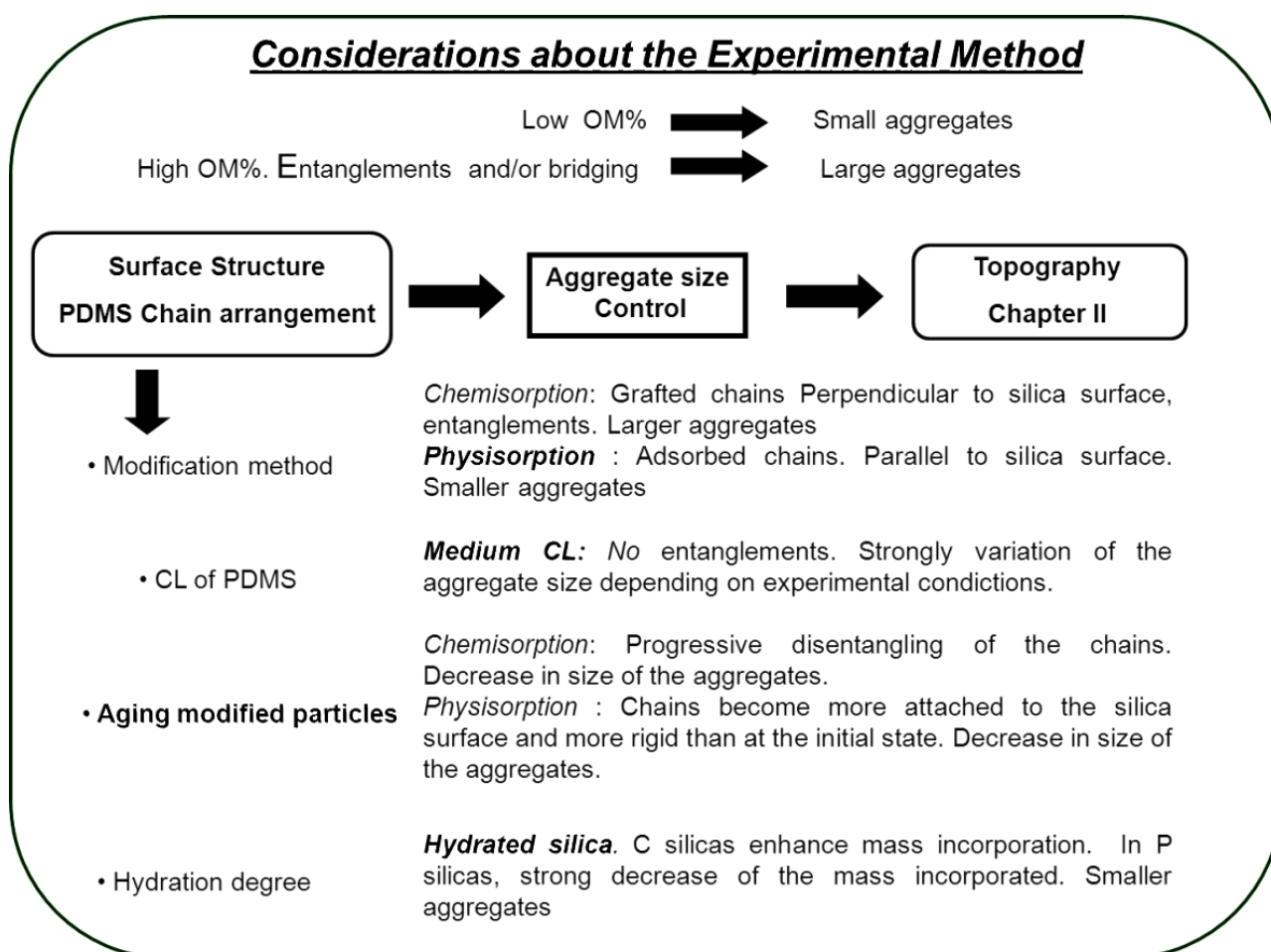
- PDMS chains onto the silica surface tend to arrange perpendicularly for organosilicas obtained by chemisorption and horizontally for those produced by physisorption.
- Immediately after the modification, the PDMS on the surface is far away from the equilibrium and hence, the structure evolves with time at a rate which basically depends on the chain length of the PDMS incorporated. Chemisorbed PDMS evolves becoming more perpendicular to the surface. It has been demonstrated that for C silicas a progressive disentangling of the chains is produced and hence, a reduction of the aggregate size. Physisorbed PDMS

evolves becoming more attached to surface and a decreased of aggregate size has been observed after the evolution. This process is difficult to see for PDMS-7 or PDMS of chain lengths equal to or over 243, because of the respective very fast and very slow dynamics of those chains.

The influence of the OM%, experimental conditions and aging on the modification has been also confirmed by TGA measurements. The lower OM%, the higher thermal stability is. In general C silicas are more thermally stable than P silicas but, hydrated samples or aged P organosilicas tend to be more stable while aged C organosilicas tend to be more instable.

Scheme I-2 has been built to summarize the experimental conditions which can be employed to control the OM% and hence the size of aggregate.

Scheme I-2: Schematic summary of several considerations about the experimental method. In bold, conditions to obtain the optimum aggregate size to produce transparent, continuous and superhydrophobic coatings.



Then, essential requirements to control the aggregate size of the organosilicas were found. The smallest aggregates (< 200 nm) are obtained when using short chain

PDMS. Second smallest (~ 220 nm) are aggregates obtained by physisorbing medium chain length PDMS during 72 h with hydrated silica and leaving the modified particles to age. Though similar in size, obviously the former will have higher surface energy than the latter.

In the next chapter, coatings fabricated from dispersions of the described organosilicas are presented. A deep topographical study will be carried out to understand the role of superhydrophobicity.

6. Bibliography

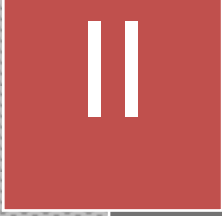
- (1) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M.: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3559-3592.
- (2) Kätzel, U.; Vorbau, M.; Stintz, M.; Gottschalk-Gaudig, T.; Barthel, H.: Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: II. Relation between structure and DLS results. *Particle and Particle Systems Characterization* **2008**, *25*, 19-30.
- (3) Ibaseta, N.; Biscans, B.: Fractal dimension of fumed silica: Comparison of light scattering and electron microscope methods. *Powder Technology* **2010**, *203*, 206-210.
- (4) Degussa: Technical Bulletin Fine Particles: Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica. **2006**.
- (5) Gun'ko, V. M.; Zarko, V. I.; Leboda, R.; Chibowski, E.: Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. In *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001; Vol. 91; pp 1-112.
- (6) Parida, S. K.; Mishra, B. K.: Adsorption of Styryl Pyridinium Dyes on Silica Gel. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *182*, 473-477.
- (7) Mizutani, T.; Arai, K.; Miyamoto, M.; Kimura, Y.: Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *55*, 276-283.
- (8) Dashtizadeh, A.; Abdouss, M.; Mahdavi, H.; Khorassani, M.: Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2118-2125.
- (9) Wu, Y.-L.; Hsu, P.-Y.; Lin, J.-J.: Polysilicon wire glucose sensor highly immune to interference. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *26*, 2281-2286.
- (10) Becuwe, M.; Cazier, F.; Delattre, F.; Landy, D.; Ruellan, S.; Woisel, P.: Internal structure investigation of pyrogenic modified silica by fluorescent labeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *384*, 248-253.
- (11) Berendsen, G. E.; de Galan, L.: Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Liquid Chromatography* **1978**, *1*, 561-586.
- (12) Buszewski, B.; Jezierska, M.; Welniak, M.; Berek, D.: Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis. *HRC Journal of High Resolution Chromatography* **1998**, *21*, 267-281.
- (13) Yasmin, T.; Müller, K.: Synthesis and characterization of surface modified SBA-15 silica materials and their application in chromatography. *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218*, 6464-6475.

- (14) Taguchi, A.; Schüth, F.: Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1-45.
- (15) Fuller, J. E.; Zugates, G. T.; Ferreira, L. S.; Ow, H. S.; Nguyen, N. N.; Wiesner, U. B.; Langer, R. S.: Intracellular delivery of core-shell fluorescent silica nanoparticles. *Biomaterials* **2008**, *29*, 1526-1532.
- (16) Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L.; Lin, W.: Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and luminescence sensing. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9852-9853.
- (17) Nordstrom, J.; Matic, A.; Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.: Aggregation, ageing and transport properties of surface modified fumed silica dispersions. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2293-2299.
- (18) García, N.; Benito, E.; Tiemblo, P.; Hasan, M. M. B.; Synytska, A.; Stamm, M.: Chemically guided topography in alkylsilane- and oligosiloxane-modified silica nanoparticle coatings: From very hydrophobic surfaces to "pearl" bouncing droplets. *Soft Matter* **2010**, *6*, 4768-4776.
- (19) Kim, H.; Kim, H.-G.; Kim, S.; Kim, S. S.: PDMS-silica composite membranes with silane coupling for propylene separation. *Journal of Membrane Science* **2009**, *344*, 211-218.
- (20) Sun, S.; Li, C.; Zhang, L.; Du, H. L.; Burnell-Gray, J. S.: Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 1643-1652.
- (21) Shin, Y.; Lee, D.; Lee, K.; Ahn, K. H.; Kim, B.: Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, *14*, 515-519.
- (22) Walkowiak, M.; Zalewska, A.; Jesionowski, T.; Waszak, D.; Czajka, B.: Effect of chemically modified silicas on the properties of hybrid gel electrolyte for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 449-453.
- (23) Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.: What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1350-1368.
- (24) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Atherton, S.; Newton, M. I.: An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science* **2010**, *161*, 124-138.
- (25) Campos, R.; Guenther, A. J.; Haddad, T. S.; Mabry, J. M.: Fluoroalkyl-functionalized silica particles: Synthesis, characterization, and wetting characteristics. *Langmuir* **2011**, *27*, 10206-10215.
- (26) Hsieh, C. T.; Wu, F. L.; Chen, W. Y.: Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*, 3377-3384.
- (27) Litvinov, V. M.; Barthel, H.; Weis, J.: Structure of a PDMS layer grafted onto a silica surface studied by means of DSC and solid-state NMR. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4356-4364.
- (28) Fadeev, A. Y.; Kazakevich, Y. V.: Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane)s on silica: A siloxane chemistry approach for surface modification. *Langmuir* **2002**, *18*, 2665-2672.
- (29) Bose, A.; Gilpin, R. K.; Jaroniec, M.: Adsorption and Thermogravimetric Studies of Mesoporous Silica Coated with Siloxane Polymer. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *240*, 224-228.
- (30) Combes, J. R.; White, L. D.; Tripp, C. P.: Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO₂: In Situ Infrared Studies of the Adsorption and Reaction of Organosilanes on Silica. *Langmuir* **1999**, *15*, 7870-7875.

- (31) Procopio, A.; De Luca, G.; Nardi, M.; Oliverio, M.; Paonessa, R.: General MW-assisted grafting of MCM-41: Study of the dependence on time dielectric heating and solvent. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 770-773.
- (32) García, N.; Benito, E.; Guzmán, J.; De Francisco, R.; Tiemblo, P.: Microwave versus conventional heating in the grafting of alkyltrimethoxysilanes onto silica particles. *Langmuir* **2010**, *26*, 5499-5506.
- (33) Becuwe, M.; Cazier, F.; Woisel, P.; Landy, D.; Delattre, F.: Rapid synthesis of a versatile organic/inorganic hybrid material based on pyrogenic silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *350*, 83-89.
- (34) Péré, E.; Cardy, H.; Latour, V.; Lacombe, S.: Low-temperature reaction of trialkoxysilanes on silica gel: A mild and controlled method for modifying silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *281*, 410-416.
- (35) Sutra, P.; Fajula, F.; Brunel, D.; Lentz, P.; Daelen, G.; Nagy, J. B.: ²⁹Si and ¹³C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158*, 21-27.
- (36) Gauthier, S.; Aimé, J. P.; Bouhacina, T.; Attias, A. J.; Desbat, B.: Study of grafted silane molecules on silica surface with an atomic force microscope. *Langmuir* **1996**, *12*, 5126-5137.
- (37) Brunel, D.; Cauvel, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Fubini, B.; Onida, B.; Garrone, E.: Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 807-813.
- (38) García, N.; Benito, E.; Guzmán, J.; Tiemblo, P.: Use of p-toluenesulfonic acid for the controlled grafting of alkoxysilanes onto silanol containing surfaces: Preparation of tunable hydrophilic, hydrophobic, and super-hydrophobic silica. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5052-5060.
- (39) Yan, N.; Gray, M. R.; Masliyah, J. H.: On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *193*, 97-107.
- (40) Eisenlauer, J.; Killmann, E.: Stability of colloidal silica (aerosil) hydrosols. I. Preparation and characterization of silica (aerosil) hydrosols. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *74*, 108-119.
- (41) Diaz, L.; Liauw, C. M.; Edge, M.; Allen, N. S.; McMahon, A.; Rhodes, N.: Investigation of factors affecting the adsorption of functional molecules onto gel silicas: 1. Flow microcalorimetry and infrared spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *287*, 379-387.
- (42) Mizukami, M.; Kurihara, K.: Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of 1-Propanol and 2-Propanol on Silica Surfaces. *Australian Journal of Chemistry* **2003**, *56*, 1071-1080.
- (43) Mizukami, M.; Moteki, M.; Kurihara, K.: Hydrogen-bonded macrocluster formation of ethanol on silica surfaces in cyclohexane. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12889-12897.
- (44) Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K.: Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *121*, 77-110.
- (45) Zhao, Z. G.; Zhang, L. H.; Lin, Y.: Thermodynamics of Adsorption of Organic Compounds at the Silica Gel/Nonpolar Solvent Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, *166*, 23-28.
- (46) Le Grange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R.: Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica. *Langmuir* **1993**, *9*, 1749-1753.

- (47) Tripp, C. P.; Hair, M. L.: Reaction of alkylchlorosilanes with silica at the solid/gas and solid/liquid interface. *Langmuir* **1992**, *8*, 1961-1967.
- (48) Zhuravlev, L. T.: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1-38.
- (49) Liu, C. C.; Maciel, G. E.: The fumed silica surface: A study by NMR. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5103-5119.
- (50) Bronnimann, C. E.; Zeigler, R. C.; Maciel, G. E.: Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2023-2026.
- (51) McDonald, R. S.: Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*, 1168-1178.
- (52) Davydov, V. Y.; Kiselev, A. V.; Zhuravlev, L. T.: Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra-red spectra and D₂O-exchange. *Transactions of the Faraday Society* **1964**, *60*, 2254-2264.
- (53) C.J. Brinker, G. W. S.: *Sol Gel Science*: San Diego, 1990.
- (54) De Farias, R. F.; Airoidi, C.: Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, *53*, 751-756.
- (55) Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinistö, L.: Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results. *Thermochimica Acta* **2001**, *379*, 201-212.
- (56) Selimovic, S.; Maynard, S. M.; Hu, Y.: Aging effects of precipitated silica in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Rheology* **2007**, *51*, 325-340.
- (57) Degroot Jr, J. V.; Macosko, C. W.: Aging phenomena in silica-filled polydimethylsiloxane. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *217*, 86-93.
- (58) Arrighi, V.; Higgins, J. S.; Burgess, A. N.; Floudas, G.: Local dynamics of poly(dimethylsiloxane) in the presence of reinforcing filler particles. *Polymer* **1998**, *39*, 6369-6376.
- (59) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S.: Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 569-590.
- (60) Tuel, A.; Hommel, H.; Legrand, A. P.; Kováts, E. S.: A ²⁹Si NMR study of the silanol population at the surface of derivatized silica. *Langmuir* **1990**, *6*, 770-775.
- (61) Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.: Cross-polarization/magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5208-5219.
- (62) Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.: ²⁹Si CP/MAS NMR studies of methylchlorosilane reactions on silica gel. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4263-4265.
- (63) Sindorf, D. W.; Maciel, G. E.: ²⁹Si NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1487-1493.
- (64) Léonardelli, S.; Facchini, L.; Frerigny, C.; Tougne, P.; Legrand, A. P.: Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 6412-6418.
- (65) Lippmaa, E. T.; Alla, M. A.; Pehk, T. J.; Engelhardt, G.: Solid-state high resolution NMR spectroscopy of spin 1/2 nuclei (¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn) in organic compounds [8]. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 1929-1931.
- (66) Harris, R. K.; Robins, M. L.: ²⁹Si nuclear magnetic resonance studies of oligomeric and polymeric siloxanes: 4. Chemical shift effects of end-groups. *Polymer* **1978**, *19*, 1123-1132.

- (67) Albert, K.; Bayer, E.: Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy *Journal of Chromatography A* **1991**, *544*, 345-370.
- (68) Camino, C.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M.: Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer* **2001**, *42*, 2395-2402.
- (69) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lagueard, M.: Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer* **2002**, *43*, 2011-2015.
- (70) Bogatyr'ov, V. M.; Borysenko, M. V.: Thermal destruction of polydimethylsiloxane on a phosphorus-containing silica surface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *62*, 335-344.
- (71) Gun'ko, V. M.; Borysenko, M. V.; Pissis, P.; Spanoudaki, A.; Shinyashiki, N.; Sulim, I. Y.; Kulik, T. V.; Palyanytsya, B. B.: Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silica. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7143-7156.



CHAPTER II

COATINGS FROM SOFT ORGANOSILICA



Contents:

1. Introduction	81
2. Organosilica in dispersion. Aggregation in ethanol and isopropyl alcohol.....	85
3. Wettability and surface topography of the coatings	88
3.1. Wettability	
3.1.1. Wettability of PDMS with different chain lengths.....	88
3.1.2. Wettability of the <i>soft</i> organosilicas	89
3.2. Topographical study at the nano and micro scales.....	93
3.2.1. Transfer of the aggregate size into a coatings' surface roughness	94
3.2.2. Factors that influence aggregate size.....	96
3.2.2.1. Solvent: Isopropyl alcohol vs. Ethanol.....	96
3.2.2.2. Hydration degree of the starting silica	99
3.2.2.3. Aging	100
3.2.2.4. Effect of silica particle size.....	101
4. Transparency of <i>soft</i> organosilica coatings.....	103
5. Conclusions	106
6. Bibliography	108

1. Introduction

It is well known¹ that the chemical composition, which determines the surface free energy, is a decisive factor on wettability. One of the approaches to determine the surface free energy², γ , was developed by *Owens and Wendt*³. This approach is based on *Young-Dupré equation* (Equation II-1) and *extended Fowkes equation* (Equation II-2),

$$W_A = \gamma_l (1 + \cos\theta) \quad \text{[II-1]}$$

where W_A is the work of adhesion of the liquid to the solid surface, θ is the liquid contact angle and γ_l is the surface tension of liquid, and

$$\gamma_{sl} = \gamma_s \gamma_l - 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} \quad \text{[II-2]}$$

where subscripts *s* and *l* stand for solid and liquid, respectively. Subscript *d* indicates dispersive interactions. The combination of these equations produces the *Owens and Wendt equation* (Equation II-3).

$$\gamma_l (1 + \cos\theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad \text{[II-3]}$$

Subscript *p* stands for polar interaction, which can be either dipole-dipole or hydrogen bonding. To determine the components γ_s^d and γ_s^p of a solid surface free energy, the contact angles of apolar (for example diiodometane, surface tension $\gamma = 50.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) and polar liquids (commonly water, surface tension $\gamma = 72.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) have to be measured and then, the two respective equations (Equation II-3) can be solved simultaneously, to obtain the components. The total surface free energy is the sum of the two components: dispersive and polar interactions (Equation II-4).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{[II-4]}$$

Lowering the surface energy via chemical modification with appropriate groups can decrease the wettability of a given surface, though this hydrophobization has a certain limitation. For example, fluorinated surface was reported to possess the lowest free energy and the highest hydrophobicity, which on a flat surfaces means that a maximum water contact angle of about 120° can be reached⁴.

As was stated in General Introduction, for a surface to show superhydrophobic behaviour⁵⁻⁸ both the chemistry and surface topography have to be controlled and roughness at two scales nanoscale has to be introduced.

Roughness is intimately related to the geometry and morphology of the surface and hence, they have an influence in wettability properties⁹. In the context of roughness, the geometry describes the shape while the morphology is associated to the form of the margin. Examples about different geometries and morphologies are presented in Chart II-1.

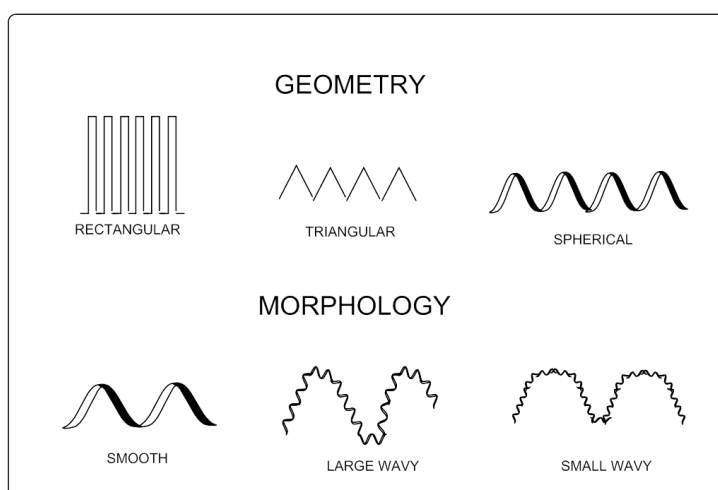


Chart II-1: Different geometries and morphologies.

Surface geometries can be very varied, rectangular, triangular, or spherical, for instance. Moreover, with the same geometry, it is possible to obtain different morphologies, as shown in Chart II-1. Topographical features, being waviness and roughness the main ones, characterize the surface morphology. Waviness and roughness can be extracted from a topographical profile as shown in Chart II-2.

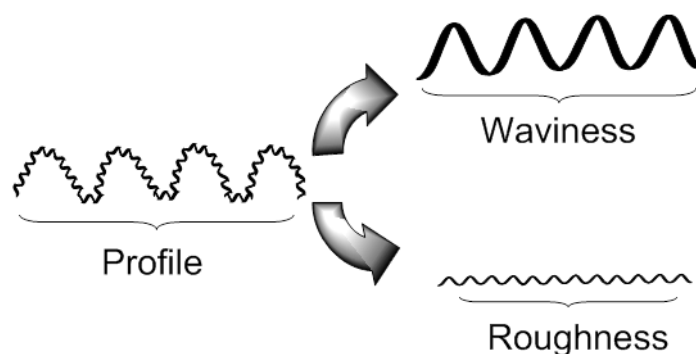


Chart II-2: Surface topography: waviness and roughness.

The waviness (W) and roughness (R) parameters, which described the surface topography, are Ra, Rq, Rz, Wq, Wz, rs, and FD, among others. The amplitude properties are described by Ra, Rq, Rz, Wq, and Wz that give information about the statistical average properties, the shape of the height distribution histogram. All the parameters are based on two-dimensional standards that are extended to three dimensions.

Ra is the arithmetic average of all distances between y-values and mean height inside a range length (Equation II-5).

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \gamma_i - \gamma \quad \text{[II-5]}$$

Rq or Root Mean Square roughness (RMS) is the most widely used parameter to characterize a surface topography and is defined as the square average of all distance between γ -value and the mean height (Equation II-6). The resulting value is quite larger than Ra.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\gamma_i - \gamma)^2} \quad \text{[II-6]}$$

The mean rough height of the profile, Rz is defined as the arithmetic average of N Rz_i values, each one corresponding to the distance between the highest profile elevation and the deepest profile valley measured inside a length unit of the profile (Equation II-7).

$$Rz = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Rz_i \quad \text{[II-7]}$$

Similar parameters exist to describe waviness, Wq and Wz. The hybrid parameter rs, is the roughness factor¹⁰ defined as the ratio between the true surface area and the geometric surface area. Finally, the fractal dimension, FD, is a ratio that provides a statistical index of complexity, comparing how the detail in a pattern changes with the scale at which it is measured. The box counting method¹¹ has been applied to calculate FD although can be also calculated by image analysis of SEM micrographs^{12,13}.

In this work, the former parameters have been determined from the nano to the micro/macro dimensions. For their assessment, non-contact high-resolution Confocal Microscopy and Atomic Force Microscope (AFM) have been used. Chart II-3 shows these complementary techniques employed to measure at several scales. For macro/micro scale measurements, confocal micrographs 1000 μm \times 1000 μm and 260 μm \times 260 μm were recorded. The roughness features at the nanoscale were obtained

from $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ and $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ images. Therefore, roughness as R_q at several scales has been determined and hereafter it will be named as R_q1000 , R_q260 , R_q50 and R_q2 depending on the scales at which it is measured.

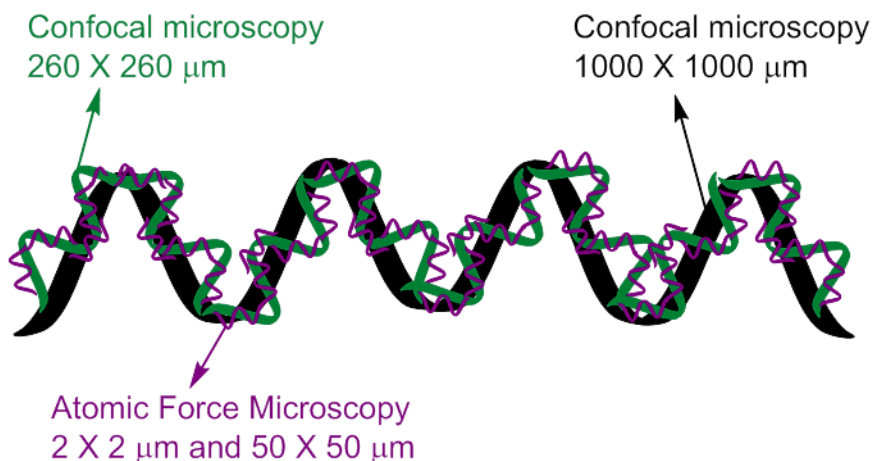


Chart II-3: Topographical study by complementary techniques: Confocal Microscopy and Atomic Force Microscopy.

Besides the parameters (R_q , R_z or W_z .) that define surface topography in terms of roughness, the concept of fractality must be taken into account to understand the hydrophobicity of surfaces^{11,14}. The creation of fractal objects has become a powerful tool to develop new materials. As A200 aggregation is fractal¹², the fractality of the organosilicas derived from it has been considered on interpreting their superhydrophobic nature.

As has been already mentioned in General Introduction, one of the main goals of this Thesis is to produce surfaces with both superhydrophobic behaviour and high transparency. Topographical features under the size range of visible light wavelength¹⁵ are necessary to obtain transparent coatings but also, they must be enough large to get superhydrophobicity. In this chapter, a deep topographical study was carried out to establish the existence of a *window* where the optimal roughness is found to attain both superhydrophobicity and transparency

On the other hand, it is highly desirable for superhydrophobic surfaces to be also oil-repellent. A superhydrophobic surface with poor oil repellency can be easily contaminated by oily substances, which will on their turn compromise the surface superhydrophobicity. Therefore, superhydrophobic surfaces combining superhydrophobic and superoleophobic properties are attractive for practical applications. Superoleophobic surfaces that resist wetting of liquids with much lower surface tension, such as decane ($\gamma = 23.8\ \text{m.Nm}^{-1}$) or diiodomethane ($\gamma = 50.8\ \text{m.Nm}^{-1}$) have been

reported by a few groups¹⁶⁻²¹. The majority of these works are focused on how single and *dual-size* rough textures or a *reentrant* curvature structure i.e., surfaces having concave topographic features^{16,22}, affect super-water and oil-repellency. Generally, these materials are fluorinated rough surfaces.

The chapter's goal is the construction of rough surfaces by employing the *ad-hoc* modified nanosilica described previously to attain superhydrophobic surfaces with additional and desired properties such as oleophobicity or transparency. Coatings prepared from dispersions of C and P organosilicas have been obtained. As was introduced in the Chapter I, OM% and the final structure of the modified silica will determine the aggregate size, which on its turn will determine the surface topography that leads to roughness.

The aggregate size of these modified silicas will be a decisive factor to achieve transparent and superhydrophobic surfaces. Furthermore, the absence of defects on these coatings, i.e., continuous coatings, is also governed by the aggregate size. The continuity and homogeneity on a coating is an essential requirement to obtain high water contact angles and low hysteresis. As will be shown, transparent, superhydrophobic, and ultraoleophobic coatings have been achieved by controlling the final topography via the chemical modification of the silica particles. This strategy was called *chemically guided topography*.

In this chapter, the behaviour of organosilicas in dispersion as well as, a complete topographical study of the coatings prepared with them is presented, as a means to better understand the origin of superhydrophobicity.

2. Organosilica in dispersion. Aggregation in Ethanol and Isopropyl alcohol

First of all, the organosilica aggregates were studied in dispersion. The organosilicas synthesised were dispersed in several solvents to compare their effect on the final coating's characteristics.

The first stage of this work consists on performing DLS measurements to characterize the size and size distribution of the organosilica aggregates in dispersion in the solvents chosen, which were toluene, dichloromethane, acetone, ethanol, and isopropyl alcohol. The organosilicas are well dispersed in these solvents. All PDMS are soluble in toluene and dichloromethane. PDMS-7, 23 and 57 are soluble in isopropyl alcohol and acetone, and only PDMS-7 is soluble in ethanol. However, the size of the organosilica aggregates in toluene and dichloromethane dispersions could not be measured because of the formation of a gel. Initial DLS measurements showed a similar size of organosilicas in acetone and isopropyl alcohol hence, studies in depth

on the aggregate size were just carried out in isopropyl alcohol and ethanol dispersions. Efforts have been focused on trying to connect these aggregate sizes with roughness at several scales and its influence in wetting behaviour.

Experimentally, dispersions in both ethanol and isopropyl alcohol, hereafter ETH and IPA, were prepared using the same concentration of particles, roughly 3 wt% i.e. 27 mg.ml⁻¹. These dispersions were stirred during 24 h. After this time, the parent dispersions were further diluted to measure the aggregate sizes by DLS. The final concentration of the organosilicas for DLS measurements was 0.05 mg.ml⁻¹ and the dispersion were stirred 24 h more. The protocol to measure sizes by DLS are described in detail in the Instrumental Techniques Appendix.

OM% in the organosilicas has been related to the size of their corresponding aggregates in these solvents; IPA and ETH. In Figure II–1, $Z_{average}$ is represented as a function of OM%.

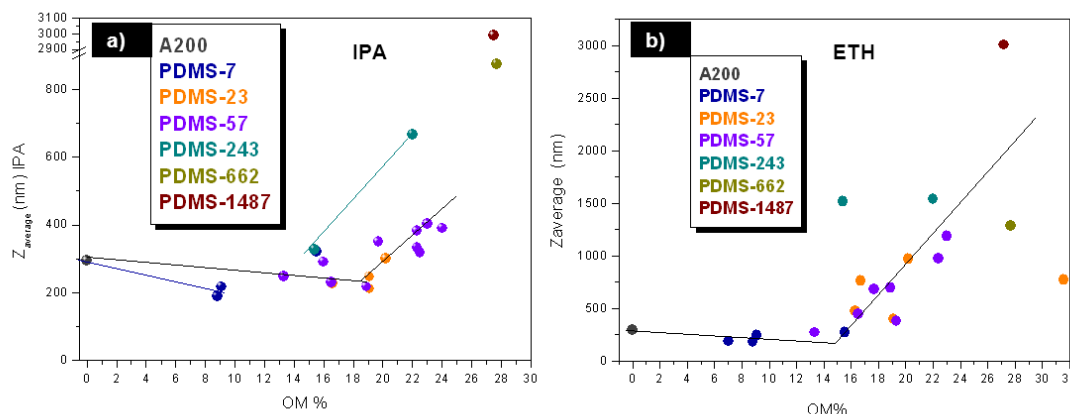


Figure II–1: Aggregate size as a function of OM% in both a) IPA and b) ETH dispersion.

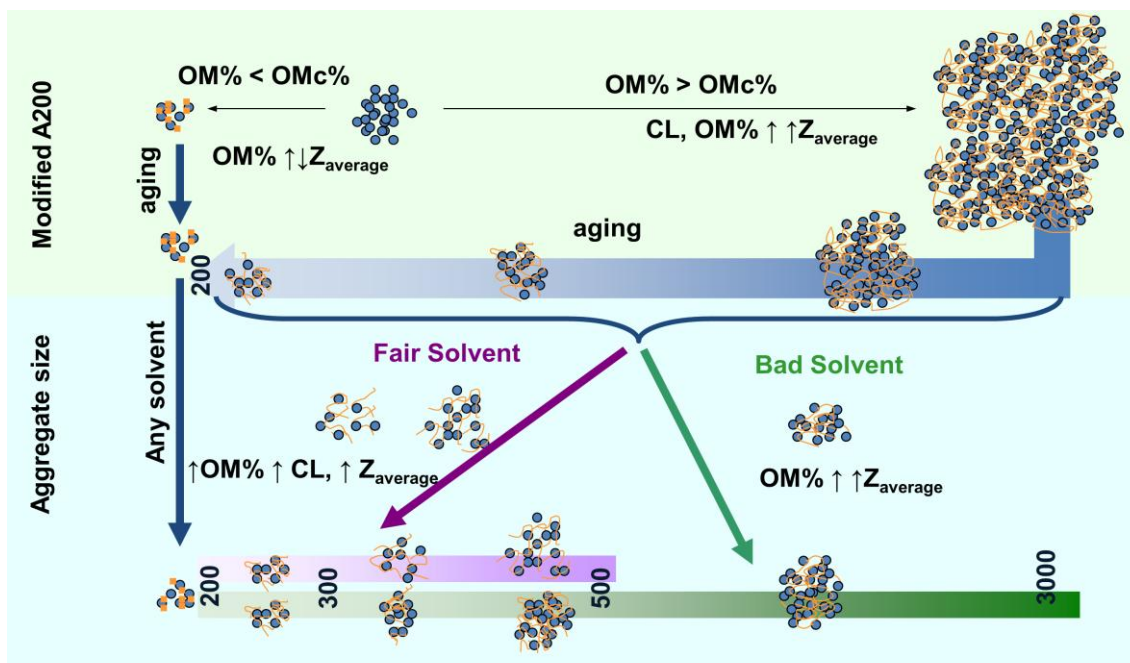
Figure II–1a and II–1b are similar in that i) there seems to be an $OM_c\%$ also in IPA, which is at about 15%, ii) the size of the aggregates of A200 modified with $OM\% < OM_c\%$ remains small and iii) from $OM\% > OM_c\%$ on the aggregate increases with increasing OM%. This was previously stated for ETH and now it is seen to be applicable also for IPA.

Figure II–1a and II–1b differ in the size increase of the aggregates for $OM\% > OM_c\%$ (smaller in IPA), in the scatter of the results (smaller in IPA) and in a certain dependence of $OM_c\%$ on CL, which is perceptible in IPA and not in ETH. $OM_c\%$ seems to be lower the longer the CL.

The difference between $Z_{average}$ in IPA and ETH are caused by the fact that IPA is a good solvent of PDMS. As was mentioned in Chapter I, for $OM\% > OM_c\%$, the

probably that organosilica will agglomerate during its synthesis increases as the mass incorporated and CL do so. If the chosen solvent is a good solvent of PDMS, then loosening of the entanglements will occur and as a consequence agglomerates will be smaller than if the suspension is prepared in a bad solvent such as ETH, which will not be able to release the PDMS chains interactions. This scenario is illustrated in Scheme II-1.

Scheme II-1: Solvent factor affecting the final size of the organosilica aggregates.



That P^7 and C^7 are significantly smaller than the parent A200 is then caused by the release of silica interparticle interactions, together with the lack of entanglements agglomerating several aggregates together. Long chains of PDMS are soluble in neither of the selected solvents. Therefore, chains of PDMS > 243 units will not be dissolved when dispersing the organosilica, and will maintain the entanglements and/or long chain bridge formed during their synthesis. Hence, the aggregate size of these organosilicas will be the highest in both solvents. Medium chains can form entanglements and are soluble in IPA. When these organosilicas are dispersed in IPA, the entanglements can be released and hence, smaller aggregates than in ethanol are measured. Moreover, the difference of aggregate size in IPA and ETH is stronger for C silicas than for P silicas especially in the initial state; excluding C^7 and P^7 (see tables in Appendix I). This fact is mainly due to C silicas form entanglement easily that, in IPA dispersion will be released.

Once the relevance of the choice of the solvent is put in evidence, the preparation and characterization of the coating from these organosilicas are studied.

3. Wettability and surface topography of the coatings

Coatings were prepared from same organosilica dispersions in both ETH and IPA previously described, i.e. using the same concentration of particles 27 mg.ml^{-1} and stirring during 24 h. After this time, a set of coatings were prepared by deposition of these dispersions onto glass supports. With the aim of achieving a uniform and controllable thickness, spin-coating technique was employed as standard deposition method. The coated supports were stored to be analyzed subsequently.

In general, the average thickness obtained, as determined by SEM, was $1 \text{ }\mu\text{m}$ approximately. Moreover, airbrushing technique, hereafter spray-coating, was used in the preparation of coatings, proving continuous surface in all cases, though the thickness of these coatings is well above $1 \text{ }\mu\text{m}$. This thickness difference should be taken into account when evaluating the transparency of the coatings prepared by both techniques. Spin-coating and spray-coating techniques are described in detail in the Instrumental Techniques Appendix.

3.1. Wettability

3.1.1. Wettability of PDMS with different chain lengths

The wettability of the coatings has been investigated in terms of static and dynamic water contact angle (advancing and receding contact angle measurements). The surface structure of these coatings has been evaluated by AFM imaging, Confocal Microscopy and SEM.

Firstly, glass supports were coated directly with PDMS of different chain lengths by spin coating. PDMS-7, PDMS-57, and PDMS-1487 were selected to calculate the surface free energy, which is determined by the chemical nature of polymer.

Table II-1 lists static contact angles of these polymers in water, θ_w , and diiodomethane, θ_D as well as, dispersive and polar components for liquids (water and diiodomethane) and solids (PDMS-7, PDMS-57, and PDMS-1487 coatings) which have been calculated by the *Owens and Wendt approach* (Equation II-3). The experimental conditions of the contact angle measurements are detailed in the Instrumental Techniques Appendix.

Table II-1: Wettability properties of PDMS-7, PDMS-57, and PDMS-1487. Surface free energy and dispersive and polar components.

Liquid	Surface free energy parameters				
	γ_l^d (Nm/m)	γ_l^p (Nm/m)	γ_l (Nm/m)		
Water	21.8	51.0	72.8		
Diiodomethane	49.5	1.3	50.8		
Solid	γ_s^d (Nm/m)	γ_s^p (Nm/m)	γ_s (Nm/m)	θ_w (°)	θ_D (°)
PDMS-7	17.5	16.8	34.3	70±1	17±2
PDMS-57	10.0	9.7	19.7	89±1	15±2
PDMS-1487	7.5	7.2	14.7	97±1	25±1

The values gather in Table II-1 are comparable to those in the literature^{23,24} and reveal that the polymer with the lowest surface free energy and the highest contact angle is PDMS-1487. The surface free energy for PDMS-7 is almost twice that of PDMS-57. Values of the polar and the dispersive component are similar and they decrease as CL increases. It is known that surface energy of PDMS depends on molecular weight as well as, end-groups²⁵ and the presence of a large number of chain ends (OH) contributes to increase γ_s . Based on these results, the best candidate for lowering surface energy would be PDMS-1487. However, the agglomerate size of PDMS-1487 (~ 3 μm) modified silica is hardly compatible with transparency. Inspection of Figure II-1 suggests that organosilicas prepared with medium chain lengths may fulfil the requisites for the simultaneous occurrence of superhydrophobicity and transparency.

3.1.2. Wettability of the *soft* organosilicas

In Figure II-2, SEM images of the $\text{C}_{23}\text{H}_{51}$ coating are shown. In these images the geometry and morphology of these coatings can be suspected. The morphology

attained is qualitatively similar in most cases, though its individual features depend on the type of starting organosilica and its aggregate size.

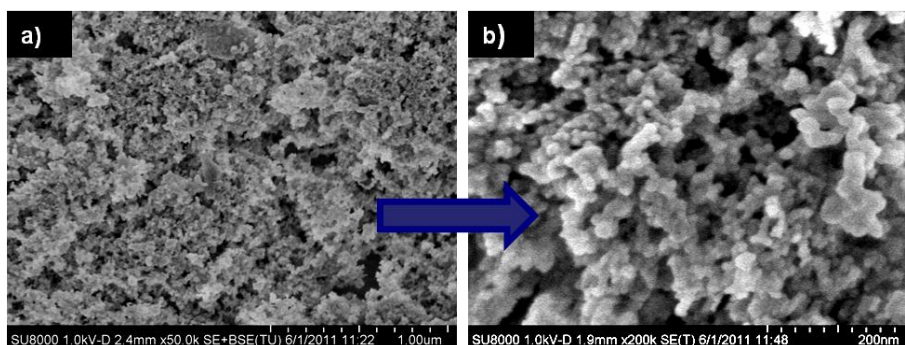


Figure II-2: SEM micrographs for C_{H1}^{23} coating from ETH dispersion at two different magnifications.

It has been concluded that for all *soft* organosilica systems under study in this work, geometry and morphology are similar, and thus the measured differences in the wetting properties of coatings are provided by the surface topography, namely roughness.

The surface characterization of aged organosilicas coatings from ETH and IPA dispersion appear summarized in Table II-2 and Table II-3, respectively. The evaluation of homogeneity and continuity has been performed by SEM and Confocal Microscopy. Homogeneous and continuous coatings are identified by a tick ✓ in the second column (H) of the tables. Discontinuous coatings showing defects (uncovered parts or *islands*) are identified by a × in this column. $Z_{average}$ values of the organosilica measured in dispersion of the corresponding solvent are listed in the third column. The values and percentage of transmittance (T%) measured by ultraviolet-visible spectroscopy (UV/vis) at $\lambda = 500$ nm, were also included in the tables.

The static water contact angles and hysteresis, θ_w and $\Delta\theta$, of the coatings prepared with the organosilicas described in the previous chapter have been measured and also are presented in these tables. The wettability study for the rest of the samples appears in tables A1 and A2 of Appendix I.

A complete topographical study of these coating was carried out from the nano to the micro/macro dimensions by using complementary topographical techniques. In the Tables II-2 and II-3 roughness at different scales is indicated.

Table II-2: Surface characterization of *aged soft* organosilicas coatings from **ETH** dispersion.

Sample	H	Z _{average} ETH (nm)	T%	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (nm)	Rq260 (nm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)
A200	✓	282±19	95	48±1	--	--	--	--	--
P ⁷ _{H1}	✓	188±1	89	163±2	11±2	56	19	77	23
C ⁷ _{H1}	✓	241±3	88	163±3	2±2	42	27	117	22
P ²³ _{H1-t}	✓	329±6	74	164±1	1±1	162	111	328	32
C ²³ _{H1-t}	✗	481±21	77	159±2	4±2	133	72	345	27
P ⁵⁷ _{H3-t}	✓	206±2	83	167±4	0±0	65	39	301	29
C ⁵⁷ _{H1-S-CH2Cl2}	✗	356±3	71	161±1	3±1	129	91	385	34
P ⁶⁶² _{H1-S-IPA}	✗	2460	65	129±3	-	202	499	-	-

Table II-3: Surface characterization of *aged soft* organosilicas coatings from **IPA** dispersion.

Sample	H	Z _{average} IPA (nm)	T%	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	θ_D (°)	$\Delta\theta_D$ (°)	Rq1000 (nm)	Rq260 (nm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)
A200	✓	294±9	95	51±1	--	26±1	--	71	28	51	30
P ⁷ _{H1}	✓	187±17	90	155±3	12±3	137±3	--	53	28	91	17
C ⁷ _{H1}	✓	218±3	89	161±7	3±2	131±3	--	52	34	111	20
P ²³ _{H1-t}	✓	212±1	82	161±4	0±0	160±6	19±2	80	42	244	24
C ²³ _{H1-t}	✓	228±7	82	161±3	0±0	163±6	27±2	66	42	253	71
P ⁵⁷ _{H3-t}	✓	248±10	84	167±4	0±0	144±4	9±2	49	33	177	25
C ⁵⁷ _{H1-S-CH2Cl2}	✓	218±5	84	166±6	0±0	162±2	37±2	51	30	199	19

The comparison of the wettability of the organosilica coatings with the reference PDMS flat surfaces shown in Table II-1 evidences the effect of roughness on the surface hydrophobicity. The rough organosilica coatings in the tables show higher hydrophobicity than their flat PDMS coatings, obtaining in most cases, superhydrophobic behaviour.

Before getting into details about the topographical study, it has to be considered that for the topographical parameters to provide a meaningful description of the surface characteristics, it is mandatory that they are obtained in homogeneous and continuous coatings.

The uncovered parts or *islands* show high differences in height between peaks and valleys, inducing an increment of roughness and the pinning of water droplets, thus affecting strongly wettability.

The homogeneity and continuity of the coatings is related to the Z_{average} of the organosilicas: the higher the aggregate size, the more difficult the preparation of continuous thin coatings. From these tables, it can be extracted that organosilicas with Z_{average} above 350 nm can not form a continuous coating in the conditions employed.

The evaluation of homogeneity and continuity has been performed by SEM and Confocal Microscopy. In Figure II-3, SEM micrographs of the coating P^{57}_{H3-t} and C^{23}_{H3} from ethanol dispersion are shown. While θ_w is similar in both cases, P^{57}_{H3-t} and C^{23}_{H3} , hysteresis, $\Delta\theta$, is different ($0\pm 0^\circ$ and $11\pm 6^\circ$, respectively). The resulting uncovered parts in C^{23}_{H3} coating make maintain stuck the water drop on the surface and thus, θ_{rec} is much lower than θ_{adv} . When a water droplet is deposited on a surface with uncoated regions, it will pin to the surface and hence, $\Delta\theta$ will be high. The scheme in Figure II-3 illustrates the phenomenon.

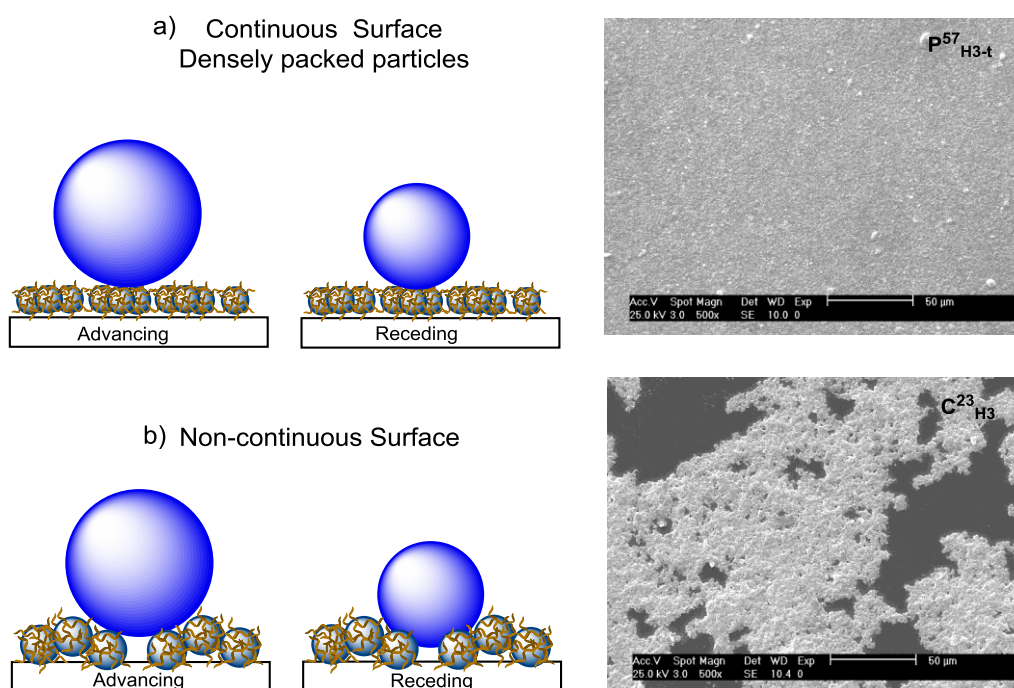


Figure II-3: Water droplet in a) continuous surface and SEM micrographs for P^{57}_{H3-t} in ETH dispersion and b) non-Continuous surfaces and SEM micrographs for C^{23}_{H3} in ETH dispersion.

All the coatings prepared from IPA suspensions, produced homogeneous and continuous surfaces because of the smaller size of the aggregates in this solvent. It should be noted that, in spite of the discontinuity produced by large agglomeration, most of the coatings prepared from ETH dispersion can be considered superhydrophobic.

Defective surfaces not only run the risk of being less hydrophobic but are also less transparent due to the light scattering of the defects and the roughness. The control of the aggregate size is necessary to achieve homogeneous, continuous, superhydrophobic, and transparent surfaces.

Therefore, the homogeneity and continuity of the coatings is related to the Z_{average} of the organosilica; the higher the aggregate size, the more difficult the preparation of homogeneous and continuous coatings. As a practical consequence, coatings of the organosilicas prepared from IPA dispersions are always continuous and homogeneous, while those prepared from ethanol suspensions are easily discontinuous for organosilicas with Z_{average} over 350 nm.

3.2. Topographical study at the nano, micro and macro scales

The topography of the coatings prepared from the organosilicas was evaluated by AFM and Confocal measurements at different surface scales. Figure II-4 shows the surface topography for raw A200 and C^{23}_{H1-t} coatings from IPA dispersion. For easier comparison, cross-sections of these images are attached also. The surface modification produces an increase of roughness that joined to a decrease in surface energy by the PDMS on surface induce superhydrophobicity.

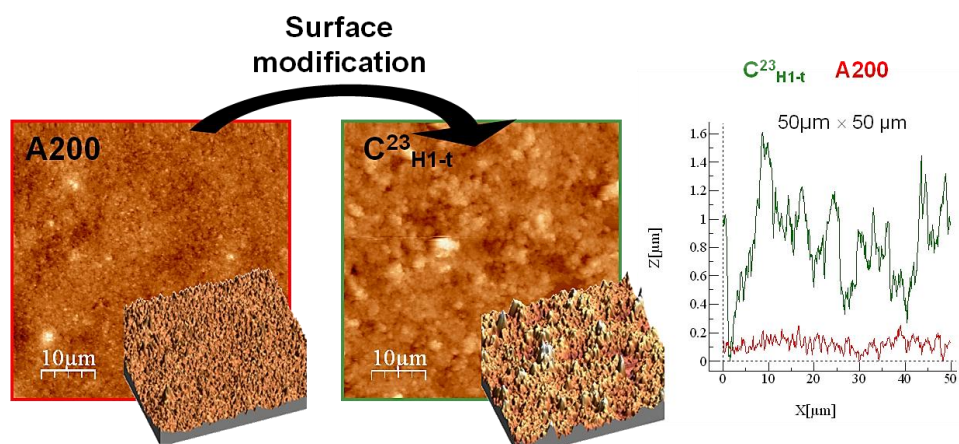


Figure II-4: AFM measurements of coatings A200 and C^{23}_{H1-t} from dispersion in IPA, $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ images and their cross-sections.

Depending on the organosilicas used to prepared the final coating and their Z_{average} , differences in R_q values will be found and thus, variation in wettability. A deep topographical study has been carried out to relate the R_q at several scales with OM% which controls Z_{average} , as stated in previous chapter.

3.2.1. Transfer of the aggregate size into a coatings surface roughness

Figure II-5 shows the variation of R_q1000 vs. OM% for the continuous and homogeneous coatings prepared from samples in IPA and ETH dispersions. The graph in Figure II-5 shows a trend, which is similar to the evolution of the Z_{average} in IPA as a function of OM% (Figure II-1), in that there is a very slight decrease of R_q up to a given OM%, followed by an increase.

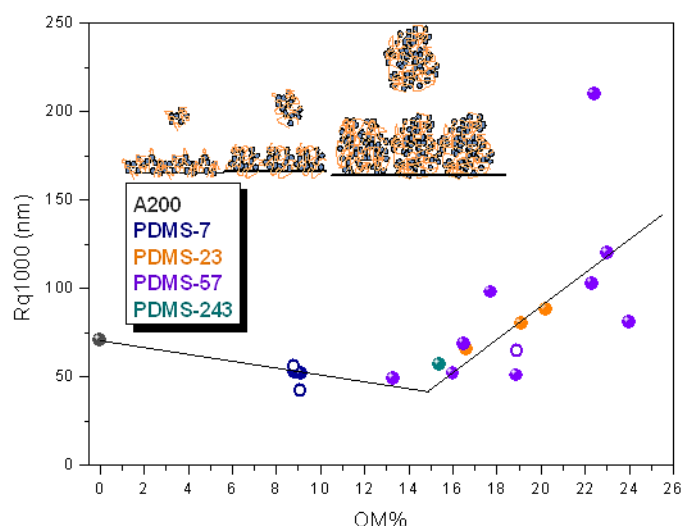


Figure II-5: R_q1000 as a function of OM% for the organosilica coatings. Solid symbols IPA dispersion and open symbols ETH dispersion.

The topography of the coatings at this scale is a reflection of the dispersion from which they are prepared. The larger the aggregates or agglomerates in the dispersion, the higher the roughness of the surface at this scale. The formation of large agglomerates in dispersion depends, as explained in the section before, on three main factors: the quality of the dispersant as solvent of PDMS, the CL of the PDMS, and the OM%. This is so because the size of the agglomerates is related to the entanglement degree of the organosilica so, the better the solvent, the shorter the CL, and the lower the OM%, the smaller the agglomerate, and on the opposite, the worse the solvent, the longer the CL, and the larger the OM%, the larger the agglomerates.

There is a fourth factor, which controls the entanglements and thus the aggregate size; concentration: the higher the concentration, the larger the agglomerates. Now, the concentration at which the Z_{average} is measured is about 500-times lower than that required to prepare homogeneous coatings. For the concentration used to measure Z_{average} in IPA and ETH, the size of the agglomerates begins to increase for OM% \sim 15%.

The decrease in Rq1000 in Figure II-5 up to OM% about 14 is very remarkable. It mimics the decrease in Z_{average} aggregate size in the range OM% $<$ OMc%. This illustrates well the *chemically guided topography*.

If we look at the topography at a smaller scale as shown at $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ in Figure II-6, the following trend with OM% is found.

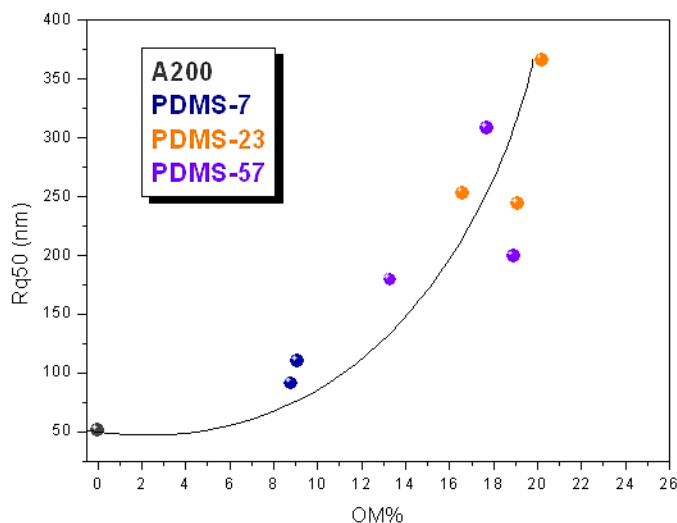


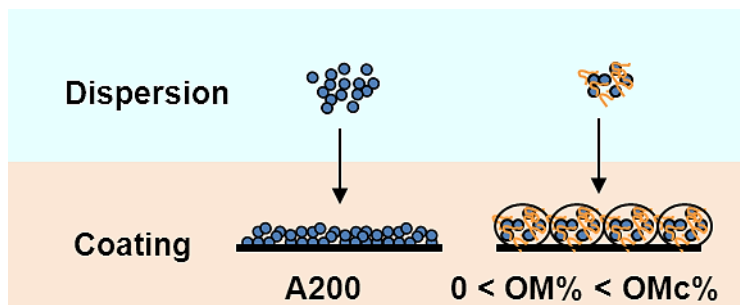
Figure II-6: Rq50 as a function of OM% for the organosilicas coatings prepared from IPA dispersions.

There is a strong increase of the Rq50 as OM% increases from \sim 8% to \sim 20%. Though it depends on the OM%, it does not exactly follow the trend of the aggregate size in suspension as occurs at higher scales.

It is possible to speculate that the smooth packing of A200 at this scale is impeded by the formation of the organosilica aggregates, which will behave as indivisible entities on deposition thus, conferring a structure to the surface that is inexistent in A200. A200, though presenting isolated aggregates in IPA suspension, once deposited on a support can pack efficiently, blurring the soft boundaries between the aggregates in dispersion by their mutual interpenetration. This is not possible for organosilica once deposited on the support, as the organic incorporation has the side

effect of better defining the boundaries of the aggregate making them harder and unable to interpenetrate. This situation can be represented by Scheme II-2.

Scheme II-2: Dispersion and coating with A200 and with a *soft* organosilica $OM\% < OM_c\%$.



3.2.2. Factors that influence aggregate size

Bearing in mind these initial considerations, the factors affecting the organosilicas aggregate size and thus their final roughness are described in detail in this section. These factors are those described in Chapter I: Chain length, hydration of the starting silica, and aging. In order to study the influence of aggregate size in topography, coatings from IPA dispersions are selected as they render homogeneous and continuous surface in all cases.

3.2.2.1. Solvent: Isopropyl alcohol vs. Ethanol.

The complete wettability and topographical study are summarized in Table II-2 and Table II-3 for *aged* organosilica coatings from ETH and IPA dispersions respectively.

Comparable values of θ_w are obtained in ETH-derived and IPA-derived coatings. However, while all the IPA-derived coatings (except P^7_{H1} and C^7_{H1}) show *pearl bouncing droplet* behaviour²⁶. In most of the ETH-derived coatings, $\Delta\theta > 0$ was obtained.

The $Z_{average}$ in IPA dispersions didn't exceed 300 nm, while in ethanol values ranged from 200 to 3000 nm. In the topographical study, lower values of R_q are found at all scales except $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ for IPA-derived coatings. At the $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ scale, images and R_q values are quite similar for both groups of samples. Therefore, one of the differences between IPA and ETH coatings is the homogeneity and continuity of the coating, which is better achieved with smaller aggregate sizes. Furthermore, more transparent coatings resulted from IPA dispersion compared to those from ETH.

Using data of Table II-2 Table II-3 and extra samples (hydrated silicas and initial state) the Figure II-7 has been built. All data can be found in Tables A-3 and A-4 of Appendix I. Figure II-7 depicts the dependence of $\Delta\theta$ on roughness at nanoscale $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$.

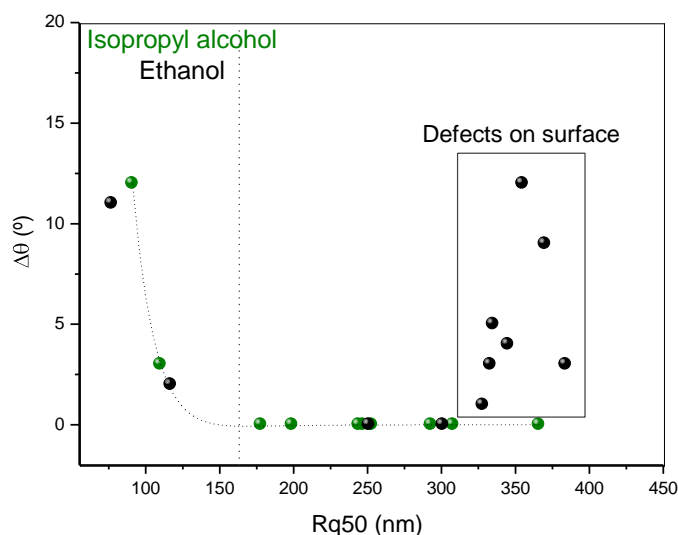


Figure II-7: Contact angle hysteresis vs. Rq50 obtained by AFM measurements.

From Figure II-7, several conclusions can be drawn. It is observed that coatings with Rq50 higher than 160 nm approximately, show *pearl bouncing droplet* behaviour, regardless of the solvent used to the dispersion. In the figure, a set of coatings, which fulfil this requirement but show defects on surface, appear. In these coatings, water droplets deposited will remain slightly adhered i.e. $\Delta\theta$ will be between 1 and 12° depending on the number of defects and their size in the coating. As a rule, the former situation occurs for samples prepared from ETH dispersions with $Z_{\text{average}} > 350\text{nm}$.

Therefore, there exists a roughness value threshold at the nanoscale required to achieve $\Delta\theta = 0$ in continuous coatings prepared using any of the two solvents. The samples which in Figure II-7 show $Rq50 < 160\ \text{nm}$ and $\Delta\theta > 0$ in continuous coatings are those prepared with PDMS-7. In order to better visualize these different morphologies ($Rq < 160\ \text{nm}$ and $Rq > 160\ \text{nm}$), in Figure II-8 AFM images are shown for P^7_{H1} , C^7_{H1} , and P^{23}_{H1-t} organosilicas from IPA dispersion. The smoothest surface corresponds to P^7_{H1} , which has the highest $\Delta\theta$. In the cross-sections of Figure II-8, it can be seen how the roughness increases as the sample's organic loading or chain length do so, being Rq50 equal to 91 nm for P^7_{H1} , 111 nm for C^7_{H1} , and 244 nm for P^{23}_{H1-t} . In these samples, hysteresis decreases in the following order, 12° for P^7_{H1} , 3°

for C^7_{H1} , and finally 0° for P^{23}_{H1-t} . The smoother the roughness, the higher the hysteresis values.

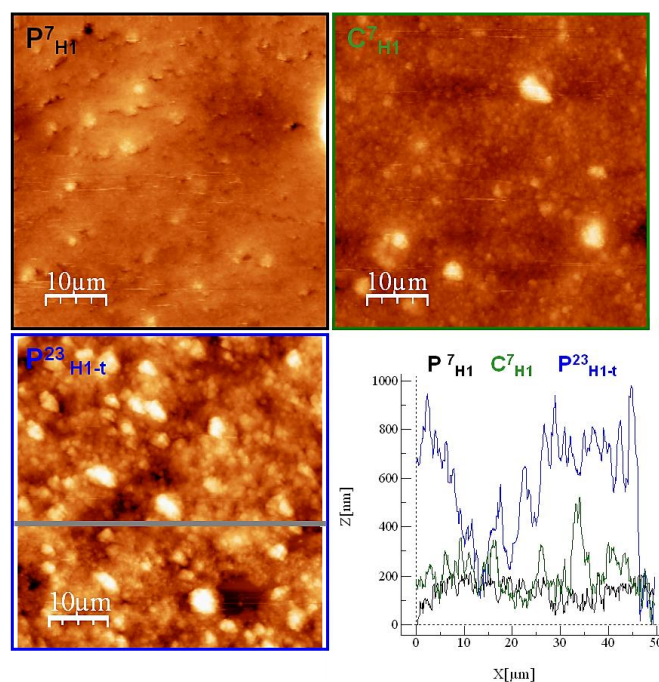


Figure II-8: AFM topography images ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) for P^7_{H1} , C^7_{H1} , and P^{23}_{H1-t} coatings prepared from organosilicas in IPA dispersions and their cross-sections performed as shown in P^{23}_{H1-t} image.

A very interesting aspect seen in the AFM image of the P^{23}_{H1-t} coating and not in the other two samples is the appearance of two level structures. As in the case of Lotus leaf²⁷, the presence of rough entities at two scales can be contributing to enhance the hydrophobicity. In all the samples from A200-modified a dual scale roughness is observed. A roughness at low scale is attributed to primary A200 particles, that is similar in most cases (Rq_2) and a roughness at a higher scale (Rq_{50}) corresponding to aggregates of organosilica. For P^7_{H1} and C^7_{H1} coatings, this dual scale roughness is not developed due to the Rq_{50} is not enough and thus, *pearl bouncing droplet* behaviour is not achieved.

As already stated, an increase in aggregate size due to the higher organic incorporation produces an increase in Rq_{50} . Generally, when samples exceed 160 nm of Rq_{50} , they show the two level structures which contributes to reduce $\Delta\theta$. It is, however, important to note that sample C^7_{H1} in IPA or ETH has a $\theta_w > 150^\circ$ and a $\Delta\theta$ well under 10° , and hence this sample can be fully called superhydrophobic.

The most interesting consequence of the results reported above is that the minimum roughness required in this type of particles to achieve superhydrophobicity,

and even *pearl bouncing droplet* behaviour may be compatible with transparency. A Rq50 of 160 nm and no requirement for higher roughness at other length scales (P_{H3-t}^{57} as the best example) should not preclude high optical clarity of the coatings even with reasonable thickness, as the domains in the coating will have a size similar to the DLS aggregate size, which in the case of P_{H3-t}^{57} is 248 nm. Further details on the transparency of the coatings are given in a forthcoming section.

In addition to superhydrophobic and *pearl bouncing* behaviour, the oil-repellency of the coatings was evaluated. For that, θ_D and $\Delta\theta_D$ for homogeneous and continuous surfaces were determined. These values are collected in Table II-3 and correspond to coatings from IPA dispersions. High θ_D were attained, though unfortunately $\Delta\theta_D$ values are also high. The lowest θ_D values were found for silicas modified with short chain lengths. This fact can be attributed to the higher surface free energy of PDMS-7 as compared to the rest of PDMS.

As a rule, diiodomethane droplet remains stick on the surface. The explanation given for this observation lies on the surface free energy of PDMS. It could be supposed that if the surface free energy of the coating was lower, as for fluorinated compounds, hysteresis would decrease. Therefore, superhydrophobic surfaces prepared from these organosilicas are also ultraoleophobic.

3.2.1.2. Hydration of starting silica

As was stated in Chapter I, the hydration of the starting silica affects the mass incorporation and hence, the aggregate size of organosilica. Taking this into account, the surface topography of the coatings prepared from hydrated modified-silica was evaluated. Figure II-9 shows AFM images ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) of P_{H1}^{57} and P_{H3-t}^{57} organosilicas. These images correspond to coatings prepared from ETH dispersion where meaningful differences in $\Delta\theta$ are found. For P_{H1}^{57} , OM% is higher than for P_{H3-t}^{57} (16.5% vs. 13.3%) as well as, its aggregate size (446 ± 43 nm vs 206 ± 2 nm). Thus, Rq50 for P_{H1}^{57} is high, as Figure II-9 reveals. However, $\Delta\theta$ is lower for the sample, P_{H3-t}^{57} ($3\pm 1^\circ$ vs. $0\pm 0^\circ$). This fact can be attributed to the discontinuity of the P_{H1}^{57} coating.

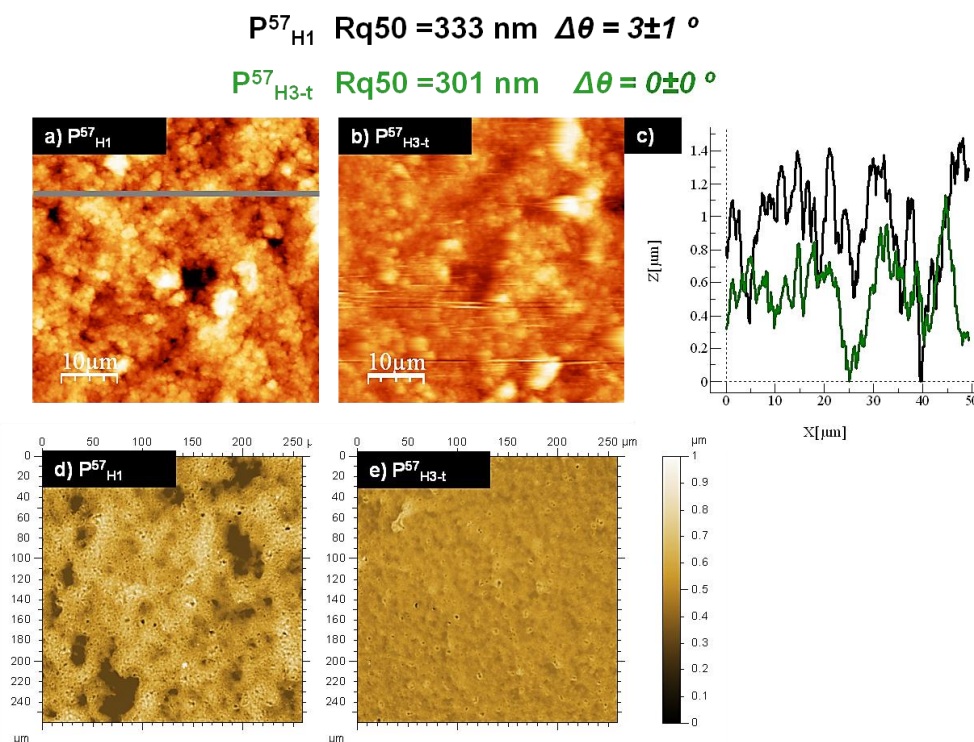


Figure II-9: AFM and Confocal Microscopy ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ and $260\ \mu\text{m} \times 260\ \mu\text{m}$) for P_{H1}^{57} (a and d) and P_{H3-t}^{57} (b and e) organosilicas from ETH dispersions and c) their cross-sections ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$).

To check the homogeneity and continuity of these coatings, Confocal micrographs apart from SEM images have been also taken. Figure II-9d and e) displays Confocal Microscopy for P_{H1}^{57} and P_{H3-t}^{57} . Defects on P_{H1}^{57} sample are detected. Therefore the high value in $\Delta\theta$ can be caused by these heterogeneities due to the $Z_{\text{average}} > 350\ \text{nm}$.

Therefore, the hydration degree of the silica affects mass incorporation and hence, Z_{average} , compromising the continuity of the coating.

3.2.1.3. Aging

The structural evolution of the organosilicas and, as a consequence, the decrease of their aggregate size with aging has been demonstrated in Chapter I. Following the systematic study of the surface topography, Confocal and AFM images have been captured for coatings prepared from dispersion of organosilicas shortly after being prepared and the same organosilicas after aging. Figure II-10 presents the topographical AFM images in the nanoscale as well as Confocal Microscopy for C_{H3}^{23} and $C_{H3-S-IPA}^{23}$ coatings from ethanol dispersions. AFM measurements show how Rq50 for the *aged* sample $C_{H3-S-IPA}^{23}$ is lower than for C_{H3}^{23} in accordance with their aggregate sizes in ethanol (Z_{average} of $C_{H3}^{23} = 775\pm 26\ \text{nm}$ and $C_{H3-S-IPA}^{23} = 470\pm 44\ \text{nm}$). In addition,

2D images at $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ and the comparison of their cross-sections confirm that large aggregates are not present in $\text{C}^{23}_{\text{H3-S-IPA}}$ sample.

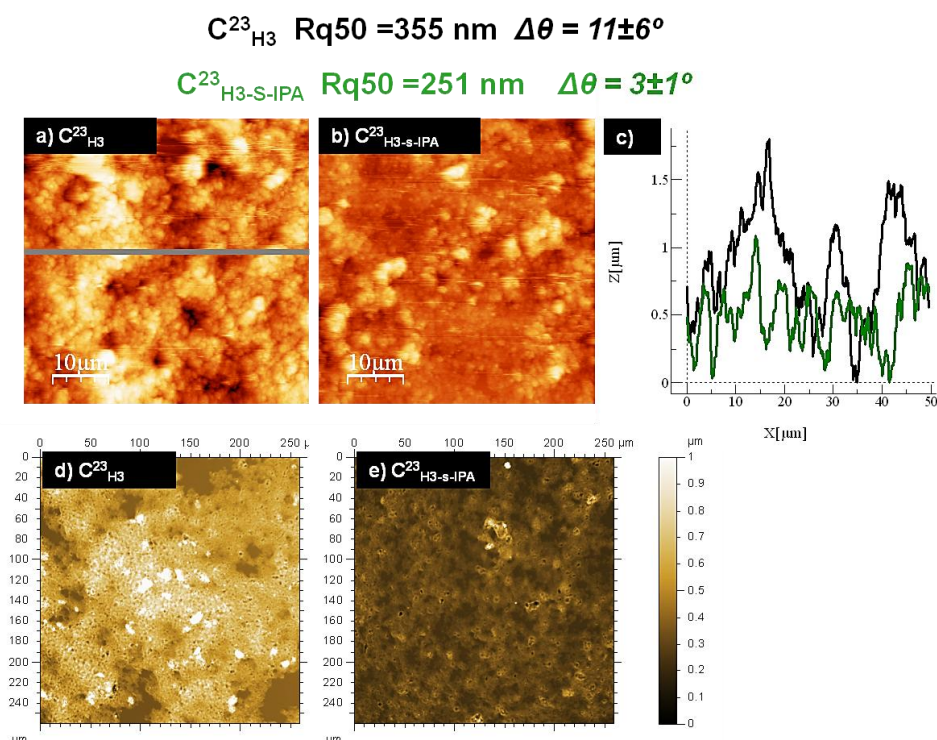


Figure II–10: AFM and Confocal Microscopy ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ and $260\ \mu\text{m} \times 260\ \mu\text{m}$) for $\text{C}^{23}_{\text{H3}}$ (a and d) and $\text{C}^{23}_{\text{H3-S-IPA}}$ (b and e) coatings from ETH dispersions and c) their cross-sections ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$).

Confocal Microscopy for $\text{C}^{23}_{\text{H3}}$ and $\text{C}^{23}_{\text{H3-S-IPA}}$ coatings (see Figure II–10d and e), shows surface defects in both samples. Greater differences in height are present in $\text{C}^{23}_{\text{H3}}$. However, after aging, Z_{average} decreases and fewer discontinuities are found in the corresponding coating which consequently presents lower hysteresis.

3.2.1.4. Effect of the silica particle size

As was shown in Chapter I, the suitable nominal size of the raw silica nanoparticles was also investigated. EG50 silica particles with 40 nm diameter were employed to carry out the surface modification with PDMS-7 ($\text{EGP}^7_{\text{tol}}$). However, a lower OM% was obtained for this sample compared to the smaller particles of A200.

In this chapter, the topography of the coating prepared from $\text{EGP}^7_{\text{tol}}$ was studied and compared with P^7_{H1} coating. The Table II-4 summarizes the topographical study for

P^7_{H1} , EGP^7_{tol} , and P^{57}_{H3-t} coatings from IPA dispersions. In this table, FD and rs have been included too.

Table II-4: Surface study for organosilicas, P^7_{H1} , EGP^7_{tol} , and P^{57}_{H3-t} coatings from IPA dispersions.

ISOPROPYL ALCOHOL					Rq1000 (nm)		Rq260 (nm)		Rq50 (nm)		Rq2 (nm)	
Sample	OM%	Z _{average} (nm)	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq	FD	Rq	FD	Rq	rs	Rq	rs
P^7_{H1}	8.8	189±4	155±3	12±3	53	2,70	28	2,70	91	1,04	14	1,60
EGP^7_{tol}	2.1	237±5	155±3	15±2	220	2,30	70	2,47	168	1,23	31	1,70
P^{57}_{H3-t}	13.3	248±10	167±4	0±0	49	2,60	33	2,60	177	1,19	25	1,21

It is expected that, at the length scales of the study, a rougher surface for EGP^7_{tol} than P^7_{H1} will be found as a result of the size of the primary silica particles. In fact, higher Rq and rs values are obtained for EGP^7_{tol} . Figure II-11 shows AFM measurements at the smallest scale ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) and the corresponding cross-sections of these three samples. In these images, the difference in size of the primary particle can be observed.

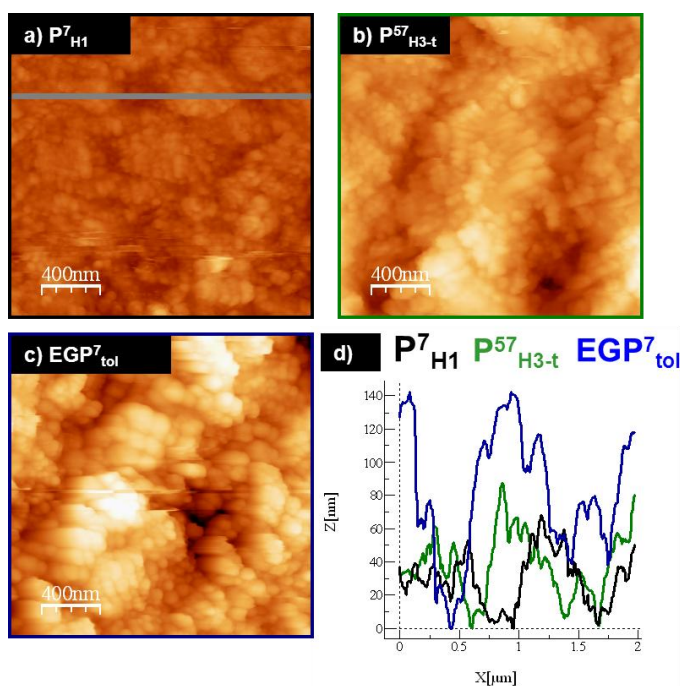


Figure II-11: a, b, and c) AFM images ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) for P^7_{H1} , P^{57}_{H3-t} , and EGP^7_{tol} coatings from IPA dispersions, and d) cross-sections ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) for the same samples.

Though the roughness parameters are considerably higher for the EGP_{tol}^7 , the wetting properties for both; P_{H1}^7 and EGP_{tol}^7 are quite similar.

On the other hand, the ratio $S_{BET} A200 / S_{BET} EG50$ is 4:1 exactly the same ratio $OM\% P_{H1}^7 / OM\% EGP_{tol}^7$ thus, the surface free energy for both coatings should be similar. Based on both considerations (surface energy and roughness) EGP_{tol}^7 coating would have to have lower hysteresis. In order to explain this result, another datum must be considered: FD, fractal dimension. As has been already commented, the fractality affects to the wettability, increasing the θ_w , when FD values increase. Based on the silica particles, higher values of FD for smallest silica particles are reasonable. FD values are high for most of the samples in this chapter and based on them; it would be difficult to understand their role on superhydrophobicity. To simplify, FD values are only shown in tables of Appendix I. FD values for EGP_{tol}^7 are lower than P_{H1}^7 as expected (see Table II-4). These lower FD values are reflecting a topographical features which is not characterised by the topographical study performed in this Thesis.

4. Transparency of *soft* organosilica coatings

The combination of superhydrophobicity and transparency has been stated to be desirable for new applications. The ideal system would be to have an invisible or imperceptible superhydrophobic coating. It is frequently assumed that superhydrophobicity requires a microscale topography close to the length scale of the visible light wavelength and therefore, that superhydrophobicity will compromise transparency¹⁵. If the topographical features are out of the size range of visible light wavelength, then, the existence of a superhydrophobic and transparent material remains as a possibility²⁸.

In this section, efforts have been focused on analyzing the effect of the necessary roughness on the optical properties of the coatings.

The spin-coating technique has been employed to obtain uniform thickness in the coatings. Likewise, spray-coating was also used though the average thickness of the coatings attained by this method was higher than by spin-coating, namely $> 1 \mu\text{m}$. The thickness by spray-coating depends on the number of layers applied. As thickness increases, transparency decreases hence, the surfaces prepared using spin-coating have been selected for this study. As an example, Figure II-12 presents SEM micrographs of the section of P_{H3-t}^{57} coating prepared by spin-coating and spray-coating. As can be seen in this micrograph, the thickness of the coating by spin-coating is roughly $1 \mu\text{m}$ while that for the same sample prepared by spray-coating overcomes $1.5 \mu\text{m}$. Similar results were obtained for the rest of the coatings using spin-coating but

the thickness was slightly lower when organosilicas with smaller aggregates size were employed. See as an example Figure II-12c, where the section of P^7_{H1} coating from ETH dispersion is shown. The thickness in this coating is less than 1 μm .

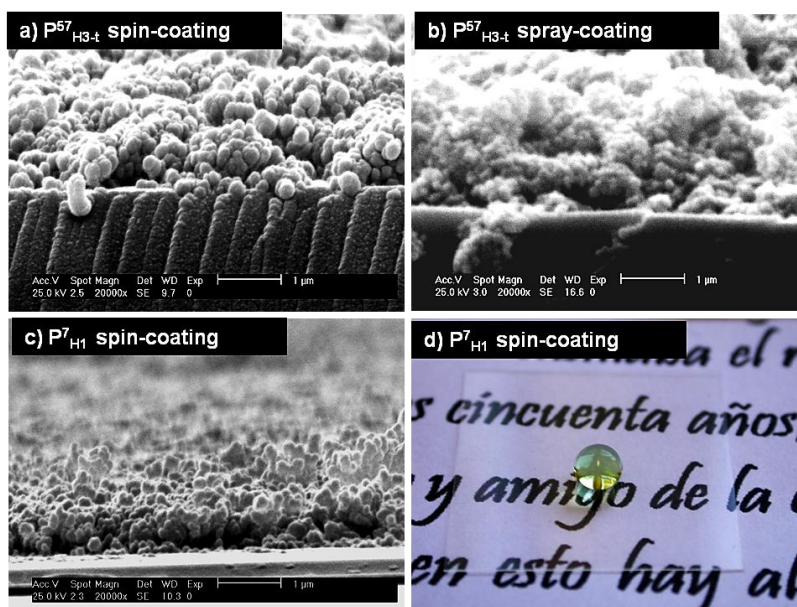


Figure II-12: SEM micrographs for P^7_{H1} and P^57_{H3-t} coatings prepared organosilica from ETH dispersions. a) and c) spin-coating, b) spray-coating technique, and d) picture of P^7_{H1} coating showing high hydrophobicity and transparency.

The transparency of the coatings will be affected by the heterogeneity and the roughness of the surface. Figure II-13 shows the relation between transmittance percentage ($T\%$) and Z_{average} of the organosilicas dispersion in both solvents. $T\%$ values collected in this graph were measured at $\lambda = 500 \text{ nm}$. The effect of aggregate size on transparency is evidenced in this figure. As the organosilica aggregate size increases, $T\%$ decreases. The coatings from organosilicas with Z_{average} in dispersion of 500 nm or greater are not transparent ($T\% < 70\%$). This is so for both solvents used.

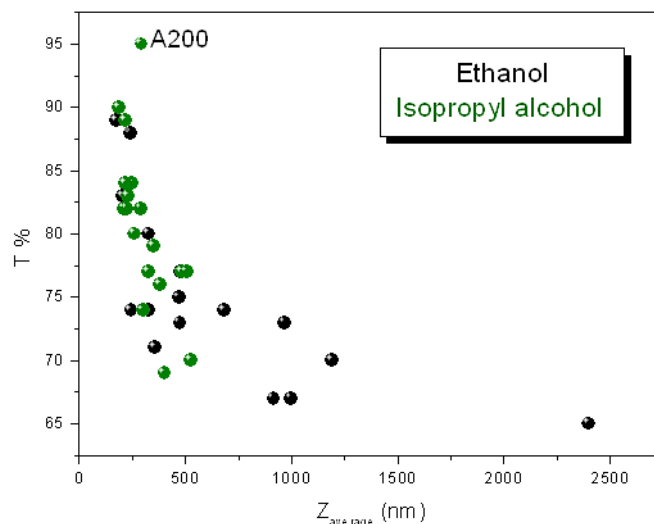


Figure II-13: Transmittance percentage (T%) at $\lambda = 500$ nm of the coatings as a function of Z_{average} of the organosilica in ETH and IPA dispersions.

In Figure II-14, T% has been represented as a function of Rq260 values of ETH and IPA coatings. At this scale Rq shows the best correlation with T% values. The graph reveals that the T% depends strongly on Rq260, decreasing quickly as Rq260 approaches to 100 nm.

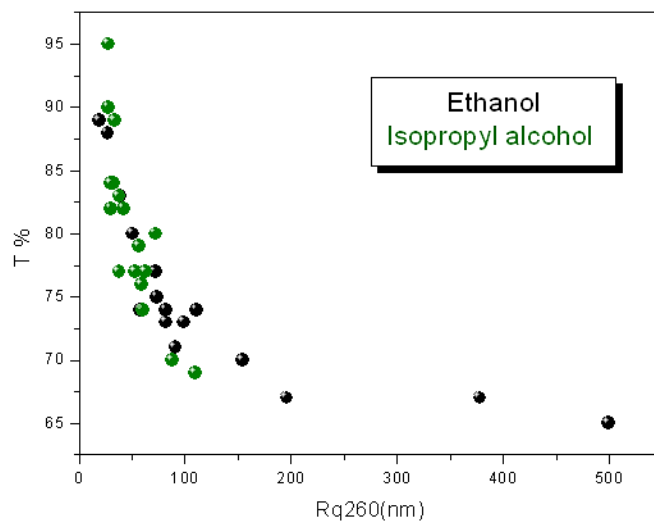


Figure II-14: Transmittance percentage (T%) at $\lambda = 500$ nm of the coatings as a function of their Rq260 values.

The most transparent sample was P^7_{H1} where the Z_{average} was the lowest. A picture of this coating appears in Figure II-12d. This would be an ideal invisible superhydrophobic coating (see note that the glass keeps its glossy aspect).

Therefore, values of R_q on Confocal scale ($260 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$) are not mandatory for a superhydrophobic behaviour. Furthermore, high values of R_q260 reduce the transparency.

5. Conclusions

The topography required for superhydrophobicity to develop can be achieved in a one-step facile spin-coating procedure by the application of what we call *chemically guided topography*. This consists on controlling the surface energy, morphology and size of the organosilica aggregates and the correct choice of the solvent in which the particle suspension is prepared.

In this chapter, a complete study of the behaviour of the organosilica in dispersion (ETH and IPA) and of the topography of the *soft* organosilica coatings at several scales have been performance and, it can conclude that:

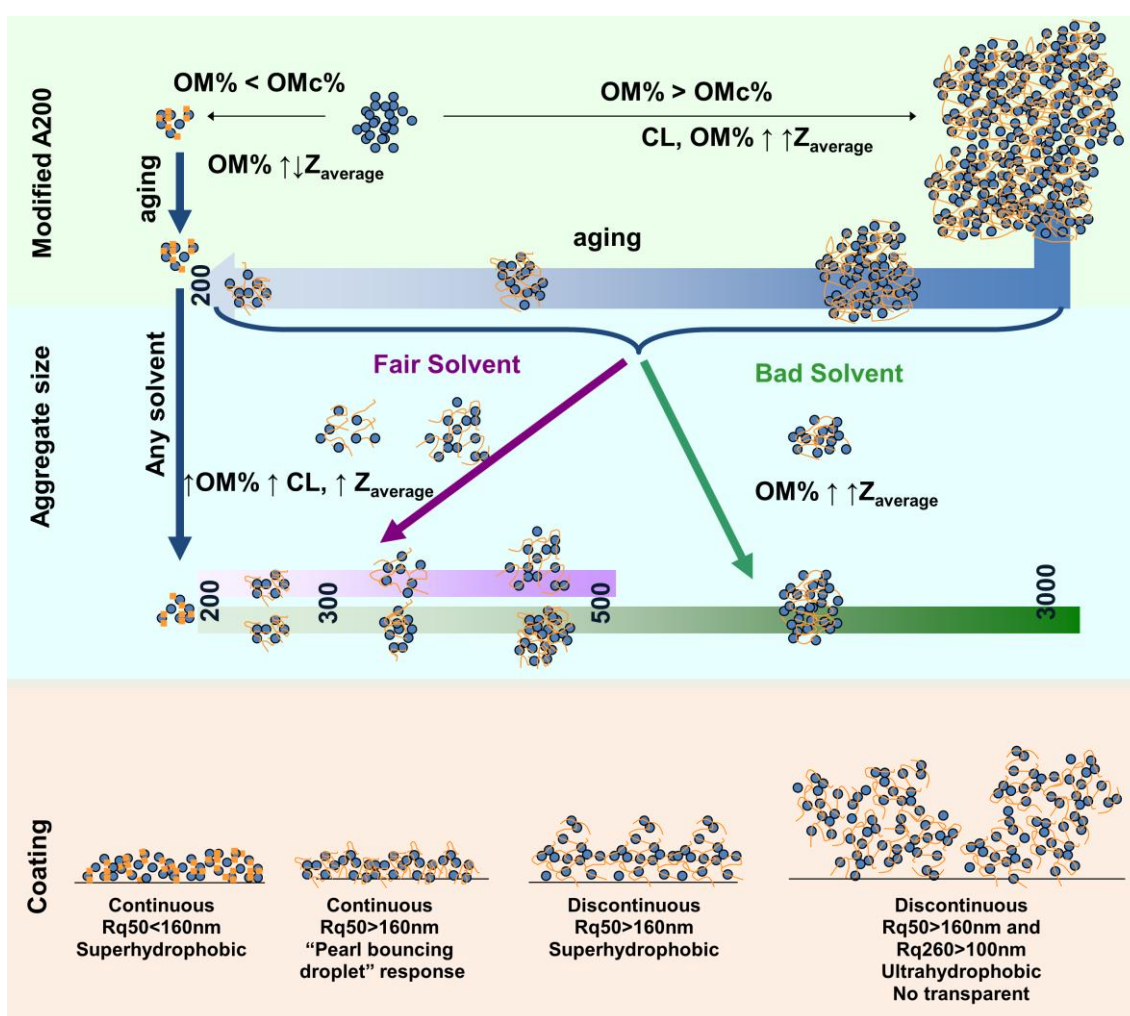
- The difference between Z_{average} in IPA and ETH is caused by the fact that IPA is a good solvent of PDMS. If the solvent is a good solvent of PDMS, then loosening of the entanglements will occur and as a consequence, agglomerates will be smaller than if the suspension is prepared in a bad solvent such as ETH, which will not be able to release the PDMS chains interactions.
- Homogeneity and continuity of the coatings is an essential requirement to achieve high water contact angle values and low hysteresis. The homogeneity and continuity of the coatings are related to the Z_{average} of the organosilica: the higher the aggregate size, the more complicated the preparation of homogeneous and continuous coatings. As a practical consequence, coatings of the organosilicas prepared from IPA dispersions are always continuous and homogeneous, while those prepared from ethanol suspensions are easily discontinuous for organosilicas with Z_{average} over 350 nm.
- The aggregate size is related to OM% and the topography and aggregate size are connected hence, the surface topography is chemically guided. As OM% increases, Z_{average} does so and R_q1000 and R_q50 increase also. Homogeneous and continuous coatings with a minimum R_q50 of 160 nm show *pearl bouncing droplet* behaviour.
- For *soft* organosilica coatings, it has been proved that a $R_q260 < 100 \text{ nm}$, together with a $R_q50 > 160 \text{ nm}$, is enough to produce both, superhydrophobicity and transparency. Being the large scale roughness and the small scale roughness below visible light length scale, the materials remain transparent.

Therefore, it is possible to endow a surface with superhydrophobic nature without sacrificing transparency.

- As a rule, the surfaces which exhibit superhydrophobicity or *pearl bouncing droplet* behaviour and transparency have also proved to be ultraoleophobic.

To summarize the information contained in this chapter, Scheme II-3 has been built. Scheme II-3 is a combination of Scheme II-1, Scheme II-2. In this scheme, the production of coatings with controlled topography from dispersion with controlled aggregate/agglomerate size has been incorporated.

Scheme II-3: Transfer of the aggregate size into a coatings' surface roughness.



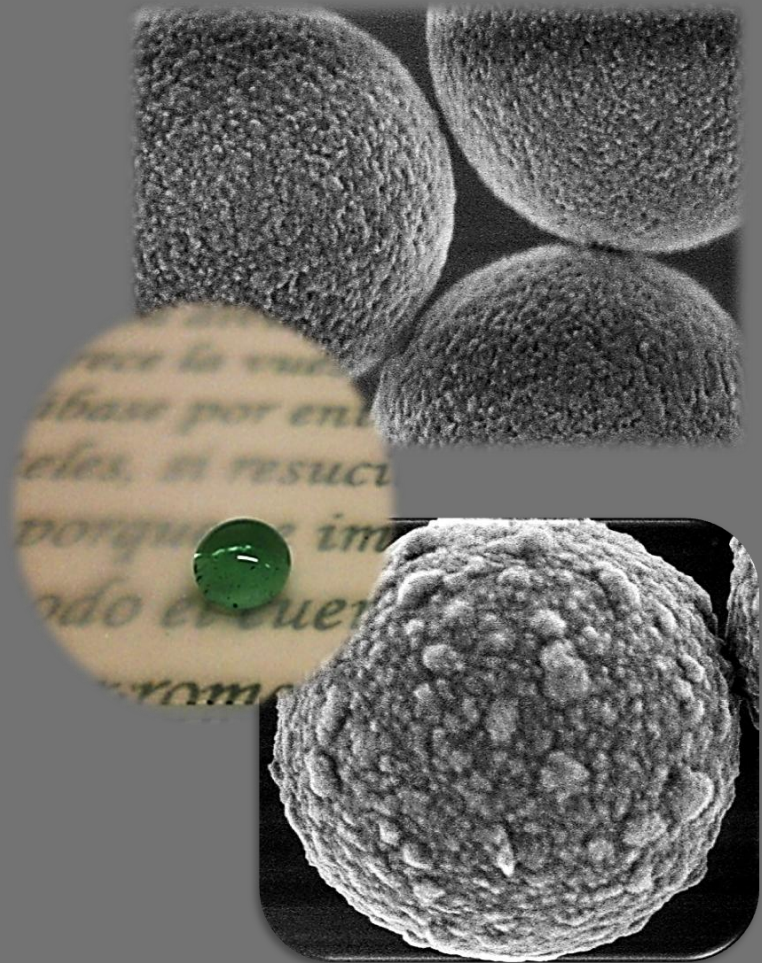
6. Bibliography

- (1) Woodward, J. T.; Gwin, H.; Schwartz, D. K.: Contact Angles on Surfaces with Mesoscopic Chemical Heterogeneity. *Langmuir* **2000**, *16*, 2957-2961.
- (2) Mittal, K. L.: *Contact Angle, wettability and Adhesion*, 2009; Vol. 6.
- (3) Owens, D. K.; Wendt, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 1741-1747.
- (4) Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, M.; Ueda, Y.: The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. *Langmuir* **1999**, *15*, 4321-4323.
- (5) Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.: What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1350-1368.
- (6) Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z.: Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 621.
- (7) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; I. Newton, M.: The superhydrophobicity of polymer surfaces: Recent developments. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 1203-1217.
- (8) Ma, M.; Hill, R. M.: Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, *11*, 193-202.
- (9) Koch, K.; Bhushan, B.; Barthlott, W.: Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1943-1963.
- (10) R.N., W.: Resistance of solid surface to wetting by water. *Ind. Eng. Chem. Res* **1936**, *28*, 988-994.
- (11) Synytska, A.; Ionov, L.; Grundke, K.; Stamm, M.: Wetting on fractal superhydrophobic surfaces from "core-shell" particles: a comparison of theory and experiment. *Langmuir* **2009**, *25*, 3132-6.
- (12) Ibaseta, N.; Biscans, B.: Fractal dimension of fumed silica: Comparison of light scattering and electron microscope methods. *Powder Technology* **2010**, *203*, 206-210.
- (13) Shibuichi, S.; Onda, T.; Satoh, N.; Tsujii, K.: Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 19512-19517.
- (14) Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K.: Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 2125-2127.
- (15) K. L Cho, I. I. L., A. H.F. Wu, and R. N. Lamb: Influence of Roughness on a Transparent Superhydrophobic Coating. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 11228–11233.
- (16) Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.: Designing Superoleophobic Surfaces. *Science* **2007**, *318*, 1618-1622.
- (17) Leng, B.; Shao, Z.; de With, G.; Ming, W.: Superoleophobic Cotton Textiles. *Langmuir* **2009**, *25*, 2456-2460.
- (18) Liu, X.; Wu, W.; Wang, X.; Luo, Z.; Liang, Y.; Zhou, F.: A replication strategy for complex micro/nanostructures with superhydrophobicity and superoleophobicity and high contrast adhesion. *Soft Matter* **2009**, *5*, 3097-3105.
- (19) Cao, L.; Price, T. P.; Weiss, M.; Gao, D.: Super water- and oil-repellent surfaces on intrinsically hydrophilic and oleophilic porous silicon films. *Langmuir* **2008**, *24*, 1640-1643.
- (20) Hsieh, C. T.; Chen, J. M.; Kuo, R. R.; Lin, T. S.; Wu, C. F.: Influence of surface roughness on water- And oil-repellent surfaces coated with nanoparticles. *Applied Surface Science* **2005**, *240*, 318-326.

- (21) Hsieh, C. T.; Wu, F. L.; Chen, W. Y.: Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*, 3377-3384.
- (22) Tuteja, A.; Choi, W.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.: Design parameters for superhydrophobicity and superoleophobicity. *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 752-758.
- (23) Chaudhury, M. K.: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1993**, *7*, 669-675.
- (24) Surface Energy Data for PDMS: Polydimethylsiloxane. Enterprises, D., Ed., 2009.
- (25) Jalbert, C.; Koberstein, J. T.; Yilgor, I.; Gallagher, P.; Krukoniš, V.: Molecular weight dependence and end-group effects on the surface tension of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1993**, *26*, 3069-3074.
- (26) García, N.; Benito, E.; Tiemblo, P.; Hasan, M. M. B.; Synytska, A.; Stamm, M.: Chemically guided topography in alkylsilane- and oligosiloxane-modified silica nanoparticle coatings: From very hydrophobic surfaces to "pearl" bouncing droplets. *Soft Matter* **2010**, *6*, 4768-4776.
- (27) W. Barthlott, C. N.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**.
- (28) Levkin, P. A.; Svec, F.; Frechet, J. M.: Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Advanced functional materials* **2009**, *19*, 1993-1998.



CAPÍTULO III
RECUBRIMIENTOS
A PARTIR DE
ORGANOSILICES DURAS



Contenido:

1. Introducción.....	115
2. Síntesis de partículas coloidales de sílice. Proceso Sol-Gel.....	116
2.1. Parte experimental	120
2.2. Caracterización de la superficie de la sílice coloidal	122
3. Modificación de la superficie de partículas coloidales de sílice	
3.1. Modificación superficial de S4 mediante fisisorción y quimisorción.....	124
3.2. Estructura de la superficie de S4 modificada con PDMS	126
3.3. Mojabilidad y topografía superficial de recubrimientos a partir de S4 modificada con PDMS	128
4. Síntesis y modificación de la superficie de partículas coloidales de sílice en una etapa.	
4.1. Parte experimental y morfología	129
4.2. Estructura de la superficie de organosílices coloidales obtenidas en una etapa	132
4.3. Mojabilidad y topografía superficial de recubrimientos de organosílices coloidales obtenidas en una etapa	134
5. Texturización de partículas coloidales de sílice	135
5.1. Estrategia 1. Combinación de nano y micro partículas de organosílice	135
5.1.1. Parte experimental y morfología de organosílices texturizadas mediante estrategia 1.....	135
5.1.2. Mojabilidad y topografía superficial de recubrimientos de organosílices texturizadas mediante estrategia 1	137
5.2. Estrategia 2. Texturización de partículas coloidales de sílice.....	139
5.2.1. Texturización de partículas coloidales de sílice en dos etapas	139
5.2.1.1. Parte experimental y morfología.....	139
5.2.1.2. Estructura superficial de organosílices coloidales texturizadas en dos etapas mediante estrategia 2.....	144

5.2.1.3. Mojabilidad de recubrimientos de organosílices coloidales texturizadas en dos etapas mediante estrategia 2.....	145
5.2.2. Texturización de partículas coloidales de sílice en una etapa.	
5.2.2.1. Parte experimental y morfología	146
5.2.2.2. Mojabilidad de recubrimientos de organosílices coloidales texturizadas en una etapa mediante estrategia 2	150
6. Transparencia de recubrimientos a partir de organosílices <i>duras</i>	150
7. Organosílices <i>duras</i> versus organosílices <i>blandas</i>	151
8. Conclusiones.....	153
9. Bibliografía	155

1. Introducción

Las partículas monodispersas y estructuralmente uniformes ofrecen buenas propiedades para aplicaciones en diferentes campos como catálisis, fabricación de sensores, materiales magnéticos, cromatografía, refuerzo de polímeros o recubrimientos. Su interés es producto de sus bien definidas dimensiones. En el caso particular de la sílice, la posibilidad de incorporación de grupos funcionales, moléculas activas, polímeros, etc.... mediante reacción con los grupos Si-OH de la superficie hace que sea un material especialmente atractivo.

A lo que a la síntesis de partículas de sílice se refiere, existen varios métodos propuestos. En 1950, Balthis¹ partió de silicio elemental al que le hizo reaccionar con aminas en disolución acuosa en un intervalo de temperaturas de 20 a 90 °C. Mediante este proceso obtuvo tamaños de partícula de 8 a 15 nm de diámetro. La desventaja de este método es que el silicio elemental necesita pasar por un proceso de activación y posterior lavado para poder utilizarse. Años más tarde, Stöber *et al.*² desarrollaron un método más efectivo para obtener partículas de sílice esféricas. Este proceso sol-gel³ permite de forma simple obtener partículas monodispersas de sílice con un control del tamaño de partícula. Además tiene como ventaja la facilidad de producción a gran escala. Por otro lado, Osseo-Asare y Arriagada⁴ prepararon partículas de sílice esféricas de tamaño nanométrico mediante este método sol-gel pero en microemulsión, obteniendo polidispersidades más bajas que mediante otros procesos. Sin embargo, se requiere el uso de surfactantes para formar micelas inversas, haciendo más difícil así la etapa de lavado para la eliminación del surfactante.

Se ha investigado también la modificación superficial post-síntesis de este tipo de partículas. Los estudios publicados relacionados con superficies superhidrófobas emplean fundamentalmente moléculas pequeñas de baja energía superficial como silanos o compuestos fluorados⁵⁻⁸. Actualmente, varios grupos han desarrollado nuevas estrategias en las que el proceso sol-gel se aprovecha para sintetizar y modificar la sílice simultáneamente⁹⁻¹². De esta manera, se constituye una nueva vía en la obtención de superficies superhidrófobas en la que el proceso se simplifica y el tiempo de preparación de estos materiales se reduce.

Este capítulo se centra en la modificación superficial de partículas coloidales obtenidas mediante el proceso sol-gel con PDMS de diferentes longitudes de cadena y su empleo en el diseño de superficies superhidrófobas. La mayoría de los trabajos que se encuentran en la literatura sobre el PDMS como agente de modificación superficial de partículas coloidales de sílice¹³⁻²³ tienen como objetivo la generación *in situ* de partículas de sílice para su uso como refuerzo de la propia matriz polimérica y no la

preparación de partículas para recubrimientos superhidrófobos. Las entidades discretas obtenidas en este estudio son consideradas *duras* (*hard organosilica particles*) al no poderse desagregar en entidades más pequeñas.

En este trabajo se pretende comparar este sistema con el ya descrito sobre organosílices *blandas* o *soft*. Para ello, además de los métodos de modificación de la superficie de la sílice indicados en el Capítulo I fisisorción y quimisorción (**P**hysisorption and **C**hemisorption), se han sintetizado y modificado partículas de sílice en una sola etapa.

Por otro lado, inspirados en las propiedades de superhidrofobia exhibidas en la Naturaleza, se han planteado varias estrategias basadas en la obtención de estructuras con topografía jerarquizada y en especial estructuras tipo frambuesa o *raspberry-like particles*²⁴⁻³⁰. Con este objetivo en mente, en esta Tesis se ha llevado a cabo la texturización de partículas coloidales de sílice con metiltrimetoxisilano (de aquí en adelante MTMS) en una y dos etapas.

Una vez que se ha realizado la síntesis, modificación/texturización y caracterización de las organosílices *duras*, éstas se emplearon en la preparación de recubrimientos. De manera análoga al capítulo anterior, se han evaluado las propiedades de mojabilidad, estructura y topografía de los recubrimientos. Mediante la comparación de los resultados obtenidos empleando los métodos descritos tanto para los sistemas de organosílices *blandas* como para los sistemas de organosílices *duras*, ha sido posible entender el papel que juega la química y la topografía de la superficie en la superhidrofobia de estos sistemas.

2. Síntesis de partículas coloidales de sílice. Proceso sol-gel

Aunque Kolbe³¹ fue el primero en sintetizar partículas esféricas de SiO₂ a través de la hidrólisis y condensación del tetraetoxisilano (TEOS) en una solución de agua/alcohol y utilizando hidróxido de amonio como catalizador, fueron Stöber *et al.*², algunos años más tarde, quienes lograron preparar partículas de sílice monodispersas bajo condiciones de crecimiento controladas en la escala nano/micrométrica.

El método que Stöber desarrolló es un proceso en el que un sol coloidal de TEOS es seguido de una fase gel. El sol puede estabilizarse por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc...) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar el gel.

Para llevar a cabo la síntesis de partículas de sílice es necesario un precursor que aporte la fuente de silicio y en el método Stöber estos son los alcóxidos de silicio. El TEOS es el alcóxido empleado de manera más general, aunque podrían utilizarse

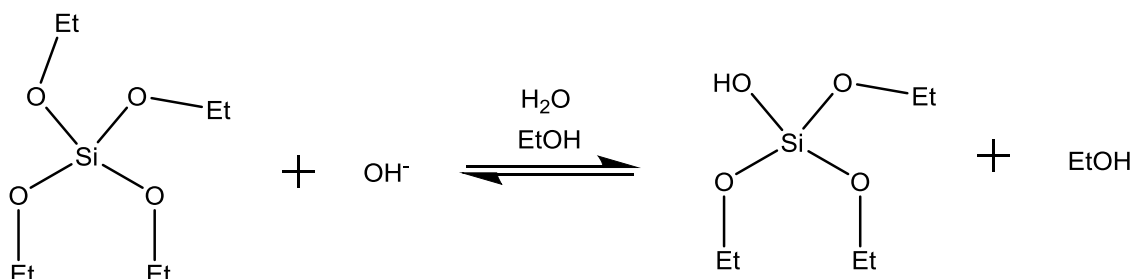
otros como tetrametoxisilano (TMOS), u otros ésteres como n-propil, n-butil, n-pentil etc. El uso extendido del TEOS se debe, principalmente, a que es el alcóxido que más rápido se hidroliza.

Las reacciones que intervienen en la formación de sílice son dos: hidrólisis y condensación. La hidrólisis sucede por la presencia de agua en el medio de reacción, que generalmente es etanol. Los productos intermedios que se forman como resultado de la hidrólisis parcial son grupos $(OH)_n-Si-(O-Et)_{4-p}$. Posteriormente se produce la condensación de los grupos silanol con los grupos etoxi o la condensación de dos grupos silanol que da lugar a un oxígeno puente en un grupo siloxano. La hidrólisis puede catalizarse para obtener un control de la velocidad. La naturaleza del catalizador (ácido o básico) es un factor importante en la geometría del producto obtenido. Si el catalizador es ácido el mecanismo de la reacción esta precedido por la protonación de los grupos etoxi (-OEt) o silanol, mientras que en condiciones básicas son los aniones hidroxilo los que atacan directamente al silicio. Este trabajo se ha centrado únicamente en el proceso **catalizado por bases**, ya que en condiciones ácidas la sílice tiende a formar moléculas lineales que se entrecruzan^{32,33}, mientras que en condiciones básicas se forman rápidamente redes que son interpenetrables y se comportan como especies discretas formando finalmente esferas de sílice al terminar la gelificación. Esquemáticamente, la reacción de hidrólisis y condensación del TEOS puede representarse de la siguiente manera (Scheme III-1):

Scheme III-1: Steps of synthesis of colloidal silica particles. Sol-Gel process.

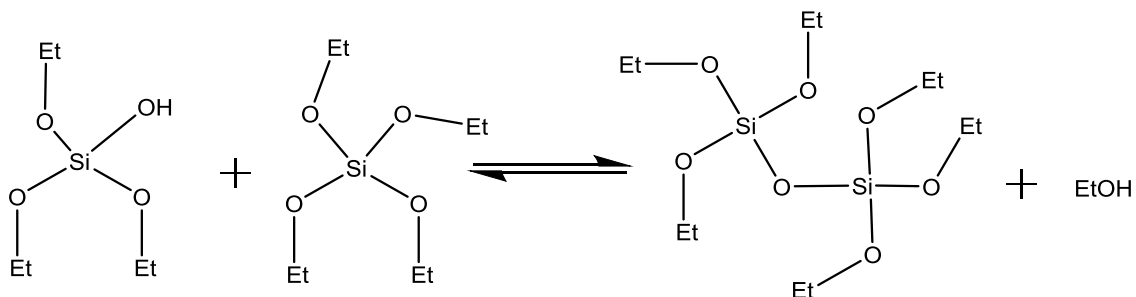
a) Hydrolysis

Et = CH₃-CH₂-

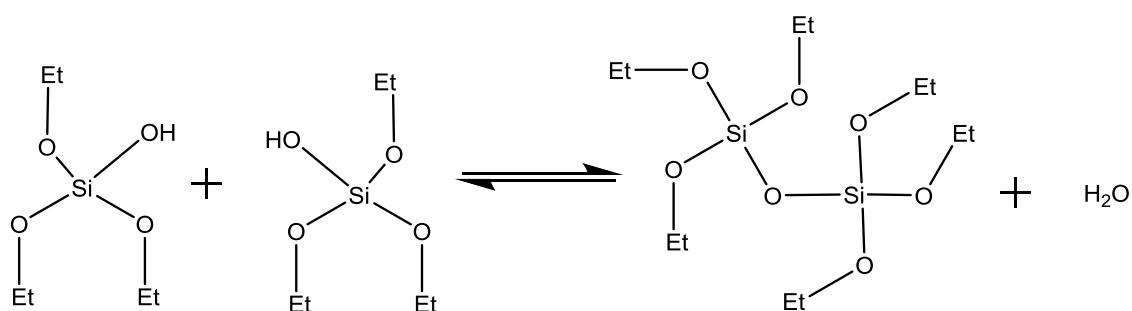


b) Condensation:

- Condensation by ethoxy group



- Condensation by silanol group



Cuando este tipo de reacciones se producen sucesivamente se llega a la obtención de una estructura tridimensional de sílice. Como puede comprobarse, los productos de ambas reacciones son etanol y agua. De esta forma, la reacción evoluciona continuamente debido a que la polimerización regenera el agua utilizada en la hidrólisis.

Experimentalmente, se observa que al cabo de un tiempo la disolución transparente de TEOS, catalizador, agua y etanol torna a blanquecina, evidenciando la formación de SiO₂ en el medio.

La cinética de reacción y el control del tamaño de partícula se han investigado ampliamente³⁴⁻⁴³. El tamaño de las partículas que se obtiene está directamente relacionado con las condiciones de reacción: concentración de los reactivos y catalizador, tipo de disolvente y temperatura. A continuación se indica brevemente el efecto de cada uno de ellos.

- Concentración del catalizador: La base más ampliamente utilizada como catalizador en este proceso es el **amoníaco** y la influencia de su concentración en el medio se ha

estudiado en diversos trabajos^{2,38-40}. Stöber fue el primero en comprobar que al aumentar la concentración de amoniaco el tamaño de la partícula aumenta considerablemente. Bogush *et al.*³⁹ explicaron que esto era así hasta una determinada concentración de amoniaco, en la que se podrían dar distribuciones polidispersas en tamaño. En un trabajo reciente, Wang *et al.*⁴⁰ explicaron que a concentraciones elevadas de amoniaco en el medio, ocurre lo que denominan *coagulación*, que daría lugar a la agregación de las partículas y un aumento en la polidispersidad del sistema debido a que la velocidad de condensación del TEOS es mayor que la velocidad de hidrólisis del mismo.

- Concentración de TEOS: El diámetro de la partícula aumenta gradualmente cuando la concentración de TEOS se incrementa^{38,40}.
- Concentración de agua: La influencia de la concentración de agua^{38,40} en el tamaño de la partícula sigue una tendencia similar que la del amoniaco. El tamaño de la partícula aumenta a la vez que lo hace la concentración de agua hasta un determinado valor a partir del cual el tamaño disminuye. Esto es así porque una cierta cantidad de agua es necesaria para hidrolizar el TEOS y así el agua contribuye a incrementar el tamaño de las partículas, mientras que a mayores concentraciones el agua puede diluir a los oligómeros obteniendo como resultado partículas de menor tamaño.
- Disolvente: El alcohol utilizado como disolvente en la reacción tiene influencia en el tamaño de partícula de la sílice obtenida. Se ha observado la obtención de partículas más pequeñas cuando se incrementa la polaridad del disolvente mediante experimentos⁴⁰ con distintos alcoholes entre ellos metanol, etanol e isopropanol, con constantes dieléctricas 32,6, 24,3 y 19,9 respectivamente. La fuerza repulsiva estática entre los núcleos en crecimiento es menor que la fuerza atractiva de van der Waals cuando la constante dieléctrica es menor. Por tanto, se promueve la reacción entre núcleos facilitando la formación de partículas de mayor tamaño, como ocurre en isopropanol. Además, el efecto estérico del isopropanol evita la agregación.
- Temperatura: Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores sobre los disolventes a utilizar, Tan *et al.*⁴¹ estudiaron el efecto de la temperatura en el tamaño de las partículas en diferentes disolventes. Al disminuir la temperatura se obtienen partículas de mayor tamaño debido a una considerable disminución de la velocidad de hidrólisis del TEOS, originándose menor número de núcleos con lo que, para igual concentración de TEOS, se forman esferas de mayor tamaño.

De lo anteriormente expuesto se deduce que es posible controlar el tamaño de la partícula final seleccionando, adecuadamente, las condiciones experimentales.

2.1. Parte Experimental

En este trabajo se ha usado el método Stöber variando las condiciones de reacción para obtener una batería de partículas de sílice de diferentes tamaños. Las concentraciones seleccionadas de amoníaco o hidróxido de amonio (NH_4OH) del 30% (en volumen) y H_2O se añadieron en un reactor de 3 bocas. El disolvente empleado fue etanol saturado con amoníaco. Después de agitar la mezcla durante 30 minutos, se agregaron las concentraciones seleccionadas de TEOS. La reacción se mantuvo a 25 °C y con agitación magnética durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la dispersión obtenida se centrifugó a 3500 rpm durante 15 minutos. Las reacciones que dan lugar a partículas de tamaños inferiores a 300 nm se aislaron también por centrifugación pero a 10000 rpm durante 15 min. Se realizaron lavados sucesivos con agua Mili-Q hasta obtener pH = 7. Finalmente, con el fin de eliminar la máxima cantidad de agua de adsorción posible se llevó a cabo un secado previo a 100 °C durante toda la noche seguido de un secado más exhaustivo a vacío y a 250 °C durante 7 horas.

La Tabla III-1 recoge las partículas así obtenidas además de las condiciones de reacción empleadas, tamaño y polidispersidad medidos por DLS para cada una de ellas. Es necesario subrayar que en este capítulo, todos los tamaños que aparecen en las tablas se han medido a partir de dispersiones de las partículas en etanol con una concentración aproximadamente de 0,05 mg.ml⁻¹. El tamaño de estas partículas se ha determinado también en isopropanol y se ha comprobado que en estos casos, como cabía esperar, el disolvente no influye en el tamaño determinado.

Table III-1: Reaction conditions, size and polidispersity of silica particles prepared by the Stöber method.

Sample	[TEOS] mol/L	[NH ₄ OH] mol/L	[H ₂ O] mol/L	Z _{average} (nm)	Pdi	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	A _{sur} (m ² g ⁻¹)
S1	0.17	0.5	5.3	131±1	0.12±0.02	--	57
S2	0.17	3.7	5.3	328±3	0.04±0.03	17	10
S3	0.43	5.1	5.3	461±24	0.20±0.01	20	7.5
S4	0.43	5.1	22	823±3	0.08±0.07	29	4
S5	0.43/0.23	5.1	22	1003±175	0.76±0.17	--	1

Se puede observar en la tabla que los tamaños medios de las sílices obtenidas varían entre 100 y 1000 nm, dependiendo de las condiciones experimentales.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior se observa que:

- Al aumentar la concentración de base, por ejemplo en la pareja S1/S2, el tamaño de la partícula de sílice aumenta.
- El tamaño de la partícula aumenta al aumentar la concentración de agua en el medio (comparar S3 con S4).
- La muestra S5 está preparada a partir de lo que podríamos llamar un *crecimiento desde semilla*³⁹ es decir, después de 24 horas de reacción se añadió una segunda vez TEOS y se mantuvo otras 24 horas en agitación a 25 °C. Como resultado se obtuvo un incremento en el tamaño de la partícula. En este caso, se encontró un aumento de la polidispersidad de la muestra ya que, todos los núcleos creados en la primera adición no crecen por igual.

En general, los valores de Pdi para sílices coloidales son inferiores que los de las organosílices *blandas* y cercanos a 0,1, indicando la obtención de muestras monodispersas.

Contrariamente a lo que cabría esperar, la superficie BET disminuye conforme el diámetro de partícula disminuye. Basándose en la geometría esférica de las partículas de sílice es posible calcular el área superficial teórica de una partícula de sílice. Mediante la Ecuación III-1 se determinó el área superficial, A_{sur} , donde A_{sph} es el área de la partícula esférica, V_{sph} es el volumen de la partícula esférica y ρ es la densidad de la sílice cuyo valor⁴⁴ es aproximadamente 2 g.cm⁻³. El radio empleado para calcular A_{sur} ha sido ($Z_{average}/2$).

$$A_{sur} = \frac{A_{sph}}{\rho \times V_{sph}} \quad \text{[III-1]}$$

De esta manera A_{sur} teórica para S4 resultó ser 4 m² g⁻¹, es decir, siete veces menor que el valor experimental. Este resultado se puede explicar por la existencia de poros en la superficie de la sílice precipitada lo que hace que su S_{BET} aumente. Para comprobarlo, se llevaron a cabo isotermas de adsorción/desorción y se determinó el diámetro y volumen de poro medio cuyo resultado fue 23,7 Å y 0,212 cm³.g⁻¹, respectivamente para S4.

La S_{BET} para el resto de las sílices que aparecen en la Tabla III-1 es menor que para S4 pero son valores algo más próximos a su valor teórico (A_{sur}) por lo que es

posible asumir que a medida que el tamaño de partícula disminuye el número de poros se reduce o bien el volumen de poro es menor.

2.2. Caracterización de la superficie de la sílice coloidal

Al igual que en el Capítulo I, la superficie de la sílice sintetizada mediante el método Stöber se caracterizó por ^1H MAS RMN, FTIR-ATR y TGA. Se evaluó el grado de hidratación y se comparó con la sílice pirogénica A200 H1.

Esta caracterización dió lugar a resultados similares para todas las muestras preparadas. Para simplificar la descripción de la caracterización superficial de dichas sílices se ha decidió emplear como ejemplo la muestra S3 y su correspondiente secado exhaustivo a vacío con temperatura indicado como muestra S3d. Es bien sabido⁴⁵⁻⁴⁷ que las sílices coloidales tienen un alto contenido de grupos silanol en superficie como consecuencia de su síntesis. En la Figura III-1, se muestra el espectro de ^1H MAS RMN para S3, S3d y A200 H1. Las señales características se han descrito en el Capítulo I para sílices pirogénicas y son aplicables también en este caso, Figura I-3. La señal a 3,5 ppm se ensancha y se desplaza hacia menor campo para S3. Con el proceso de secado, la intensidad del pico a 1,7-2,1 ppm disminuye. Además las bandas se estrechan y los δ se acercan a valores similares de A200 H1.

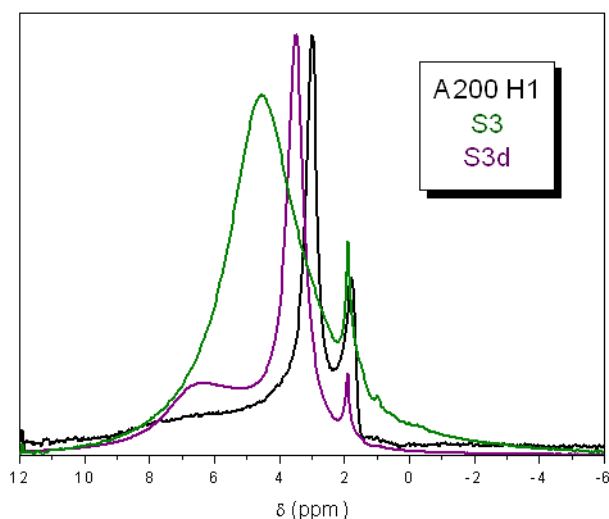


Figure III-1: ^1H MAS NMR spectra of A200 H1, S3, and S3d.

Las mismas muestras se analizaron por FTIR-ATR. La Figura III-2 presenta los espectros de FTIR-ATR de las muestras en la región $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ donde aparecen las bandas debidas a los grupos hidroxilo. La banda en esta región aparece más intensa y ancha en la muestra S3. Después del secado, tanto la intensidad como la anchura disminuyen considerablemente, pareciéndose más a A200 H1.

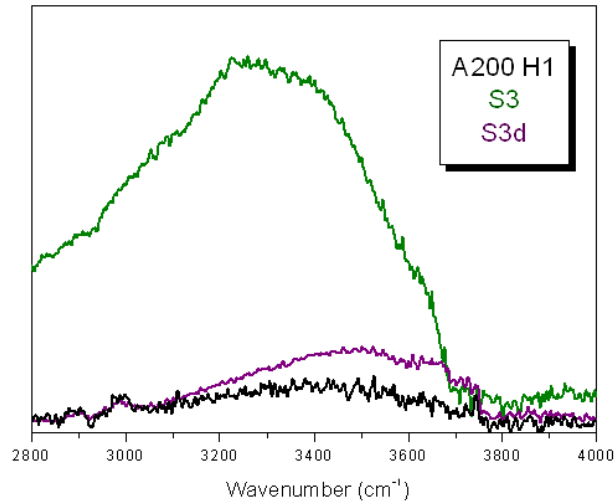


Figure III–2: FTIR-ATR spectra of A200 H1, S3, and S3d.

Además de la eliminación del agua físicamente adsorbida mediante el tratamiento térmico, también puede llegar a producirse una progresiva deshidroxilación de la superficie de la sílice por la condensación de los grupos silanoles adyacentes⁴⁸.

Mediante TGA se trató de cuantificar el grado de hidratación de las diferentes muestras. La Figura III–3 muestra las curvas de pérdida de peso y sus derivadas para S3, S3d y A200 H1. S3 y S3d mantienen un 87,4% y 89,4% respectivamente de su peso a 600 °C, mientras que la sílice pirogénica no llega a perder ni un 1% a esa temperatura. Además, en la curva de la derivada para S3 y S3d se ve una pérdida importante por debajo de 100 °C, temperatura a la cual se asume que el agua físicamente adsorbida ha sido totalmente eliminada.

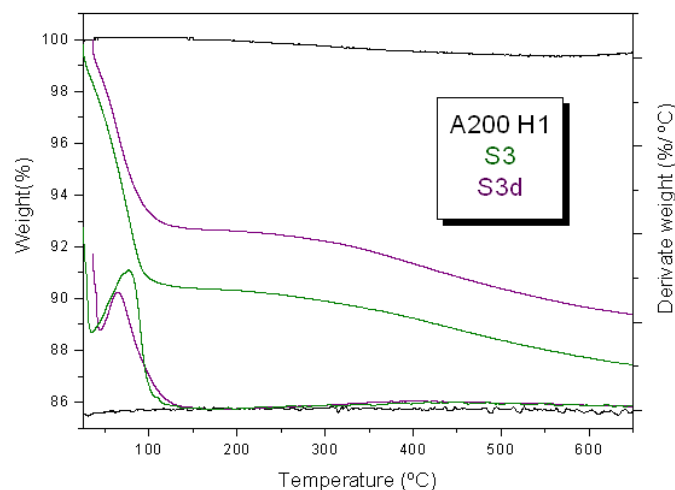


Figure III–3: TGA curves in air of A200 H1, S3, and S3d.

A pesar de las condiciones de secado utilizadas no se ha conseguido eliminar gran parte del agua adsorbida. En este caso solo se ha eliminado alrededor de un 2% del agua superficial. Esto puede ser debido a que las sílices coloidales tienen una gran cantidad de silanoles y eso hace que la superficie adsorba mucha agua. Por lo tanto, las sílices obtenidas en la Tabla III-1 poseen un grado de hidratación alrededor de **10 veces mayor** que las pirogénicas. Este dato debe de tenerse presente a la hora de modificar la superficie, ya que como se demostró en el Capítulo I, la hidratación superficial afecta de forma importante a la incorporación orgánica.

Los estudios de modificación superficial se han llevado a cabo principalmente con S4 que se ha empleado también en los siguientes apartados. En las Figuras III-4a y 4b, se muestran las micrografías de SEM a dos magnificaciones diferentes.

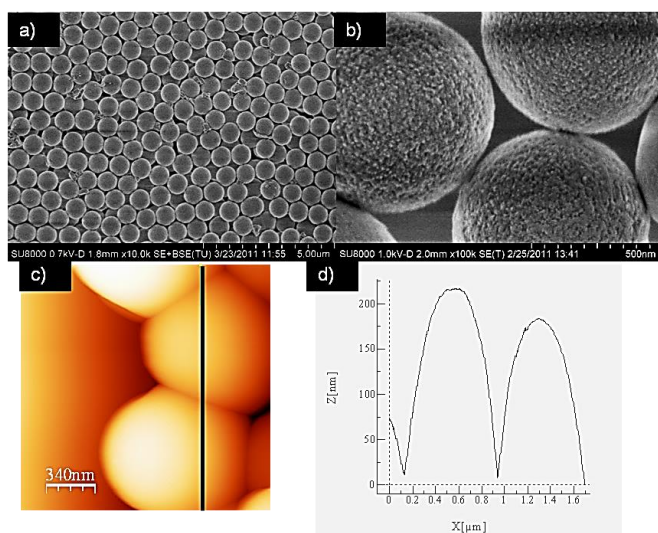


Figure III-4: a) and b) SEM micrographs of S4. c) AFM image $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$, and d) cross-section of S4 taking as indicated in c).

En las imágenes se observa la monodispersidad de la muestra y se puede intuir la porosidad de la superficie de la esfera de sílice. En la Figura III-4c aparece una imagen de AFM junto con su perfil de topografía (Figura III-4d), comprobándose que el tamaño determinado por DLS, SEM o AFM es similar y aproximadamente de unos 800 nm de diámetro.

3. Modificación de la superficie de partículas coloidales de sílice

3.1. Modificación superficial de S4 mediante fisisorción y quimisorción

Después de la etapa de secado, S4 se modificó superficialmente con oligómeros de PDMS mediante los métodos detallados en el Capítulo I. Se llevaron a cabo varios

experimentos siguiendo el mismo protocolo descrito en el Capítulo I. En la Tabla III-2 se han resumido las modificaciones superficiales realizadas de S4 mediante fisisorción (SP) y quimisorción (SC) empleando dos PDMS de longitud de cadena 7 y 57. La tabla recoge el tiempo de agitación y la OM% obtenida así como la correspondiente caracterización de las partículas modificadas. Una vez modificada S4, se prepararon recubrimientos en soportes de vidrio mediante spray-coating a partir de dispersiones de estas partículas en etanol (3% en peso). Antes del empleo del spray, los recubrimientos se prepararon mediante spin-coating siguiendo el mismo procedimiento que para las organosílices de los Capítulos I y II, sin embargo, con las concentraciones de organosílice indicadas e incluso mayores no se lograron recubrimientos continuos como ocurría en el caso de organosílices *blandas* y por eso se recurrió a la técnica de spray-coating. Los detalles y condiciones de esta técnica se describen en el Apéndice de Técnicas Instrumentales. Todos los recubrimientos de este capítulo se han obtenido mediante spray-coating. Se determinaron los valores de ángulos de contacto de agua y la histéresis de dichos recubrimientos que aparecen en las columnas 7 y 8 de la Tabla III-2. Para todas las organosílices que se presentan en este capítulo se ha seguido el mismo protocolo de preparación y caracterización de recubrimientos que los recubrimientos de organosílices *soft* del Capítulo II.

Table III-2: Characterization of colloidal modified-silicas and wettability of the corresponding coatings prepared from ETH dispersion.

Sample	Stirring time (h)	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} (nm)	Pdi	θ _w (°)	Δθ (°)
S4	0	0	29	823±3	0.08±0.07	0	-
SP ⁷	2	0.7	9.5	808±50	0.28±0.03	71±14	-
SP ⁵⁷	2	1.5	6.1	805±20	0.10±0.08	158±2	16±2
SP ⁵⁷	72	1.5	4.5	1065±79	0.32±0.02	158±1	16±3
SC ⁵⁷	2	5.5	11	1395±719	0.84±0.10	159±1	7±2

En las sílices coloidales de este capítulo la incorporación de materia orgánica es mucho menor que en las pirogénicas del Capítulo I. Este resultado es consecuencia de la menor superficie específica de las coloidales y del agua adsorbida (por los silanoles) que impide la adsorción de PDMS, por eso la OM% de SC es mayor que la de SP. La

incorporación de materia orgánica aumenta al aumentar la longitud de cadena del PDMS usado.

En el caso de la fisisorción SP, se estudió el efecto del tiempo de agitación de la mezcla. No se encontró diferencias en la incorporación de materia orgánica entre 72 y 2 horas. Por lo que la modificación de sílices coloidales no varía con el tiempo de agitación de la mezcla en dispersión.

Comparando las organosílices SP⁵⁷ y SC⁵⁷, se obtiene mayor OM% en el caso de la quimisorción. Como se señaló en el Capítulo I, la hidratación de la sílice de partida tiene influencia en la incorporación de materia en la sílice. Se demostró que para sílices con elevados grados de hidratación está favorecida la incorporación de materia mediante quimisorción. Esto ocurre también en la modificación de sílices coloidales.

Los tamaños de partícula de las sílices coloidales modificadas son iguales o mayores que S4 sin embargo, se observa un claro aumento de la polidispersidad como consecuencia de la modificación. En los casos en los que se detecta un incremento de tamaño este no es excesivo ya que en sistemas de organosílices *duras* la formación de agregados es más complicada puesto que son partículas micrométricas discretas y es muy poca la cantidad de polímero que se adsorbe en superficie. Valores elevados de Pdi indican que existe una pérdida de monodispersidad en estas muestras, es decir, puede haber heterogeneidad de tamaños debidas a la posible unión de dos o más partículas. Esta situación es más probable en SC⁵⁷ donde se asume que las cadenas se encuentran más perpendiculares a la superficie y pueden dar lugar a enmarañamientos (o bridging) con otras cadenas de micropartículas adyacentes.

3.2. Estructura de la superficie de S4 modificada con PDMS

La caracterización de la estructura de la superficie de las sílices modificadas se llevó a cabo de forma análoga al Capítulo I. En la Figura III-5, se presentan los espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN normalizados en Q⁴ para S4, SP⁵⁷ (72 horas de agitación) y SC⁵⁷. La relación de intensidades de las señales Q y D (I_Q/I_D) es mayor en las sílices coloidales en comparación al A200 modificado debido a la menor cantidad de materia orgánica incorporada, pero sobretodo es debido a la presencia de una gran cantidad de silanoles y agua superficial. Como consecuencia la región D no se aprecia con claridad cuando se representa el espectro completo por lo que estas regiones se muestran por separado en la Figura III-5. La región Q (Figura III-5b) es similar en todos los casos, aunque la señal Q² (-90ppm) se muestra mejor definida para las organosílices precipitadas que para las organosílices pirogénicas.

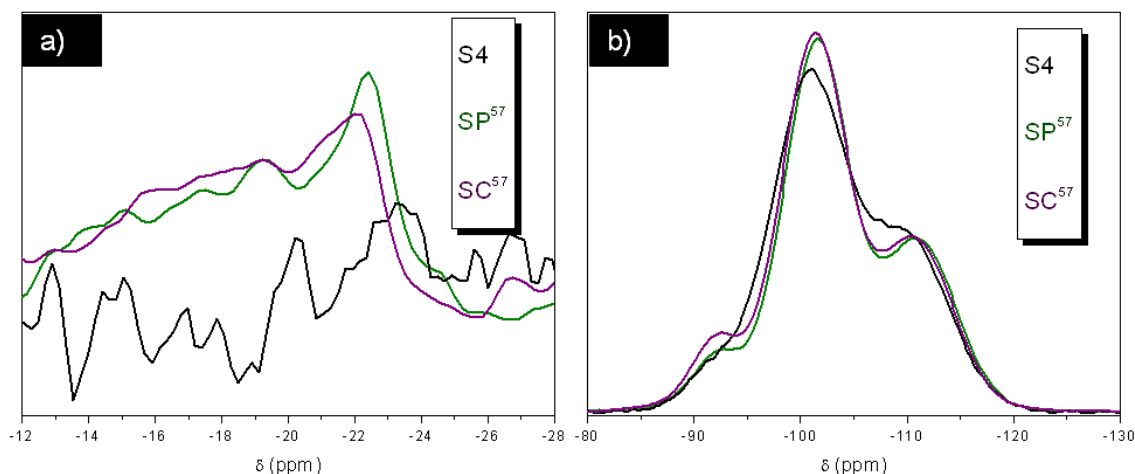


Figure III-5: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of S4, SP^{57} , and SC^{57} a) D region and b) Q region.

Si se compara la región D (Figura III-5a) para SP^{57} y SC^{57} , la señal a -22 ppm se observa más definida para el caso de la fisorción que para quimisorción. Este hecho indica las cadenas en SC^{57} tienen movilidad más restringida. Es posible que en SC^{57} , las cadenas se injerten por ambos extremos y tiendan a formar *loops* debido a la elevada concentración de silanoles en superficie o que varias micropartículas se encuentren unidas mediante cadenas de PDMS que actúan como *puentes* entre ellas dando así, como ya se ha comentado, una P_{di} mayor que para las sílices P.

Asimismo, se investigó la evolución estructural de estas organosílices mediante ^{29}Si CP/MAS RMN. Sin embargo, no se detectaron cambios espectrales por lo que, es posible concluir que en la escala de tiempos de esta Tesis, y al contrario de lo que sucedía con las organosílicas procedentes de la modificación de A200, no se observa una reorganización estructural de la materia orgánica en superficie. Adicionalmente, los tamaños de partícula se midieron a lo largo del tiempo mediante DLS no encontrándose ninguna variación. Es obvio pensar que para estas organosílices *duras* la evolución del tamaño del agregado no es apreciable ya que éstas son partículas discretas y no se desagregan en entidades más pequeñas con el tiempo.

Se ha realizado el análisis de la degradación térmica de las partículas de sílice coloidales modificadas con objeto de estudiar la estabilidad térmica de la capa de PDMS y evaluar la pérdida de peso de las organosílices. En la Figura III-6 se muestra la pérdida de peso con la temperatura de las muestras SP^{57} (72 horas de agitación), y SC^{57} . Además, en esta figura se ha incluido S4 que es la sílice coloidal de la que proceden. Las curvas de TGA son similares a la correspondiente sílice sin modificar debido a la baja incorporación de materia. Por otro lado, la sílice SC^{57} tiene el menor valor de residuo coincidiendo con la mayor incorporación de masa. No obstante estas

pérdidas de peso son pequeñas y quedan solapadas con la condensación por lo que resulta complicado usar esta técnica para contrastar los valores obtenidos por análisis elemental.

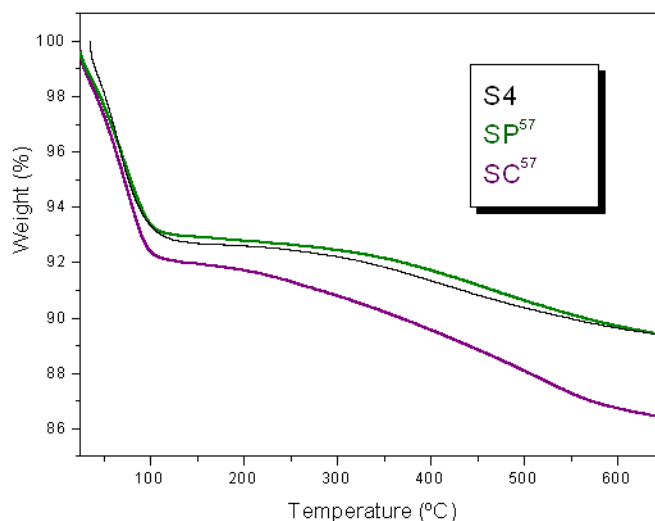


Figure III-6: TGA curves in air of S4, SP⁵⁷, and SC⁵⁷.

Se repitieron también los experimentos de TGA a lo largo del tiempo para comprobar si se observaba evolución estructural, siendo los resultados prácticamente idénticos, lo que concuerda con lo obtenido por RMN y DLS, donde tampoco se observó una dinámica del polímero en superficie.

3.3. *Mojabilidad y topografía superficial de los recubrimientos a partir de S4 modificada con PDMS*

Una vez realizada la caracterización de las organosílices derivadas de S4, se prepararon sus correspondientes recubrimientos en soportes de vidrio mediante spray-coating. En la Tabla III-2 se presentan los valores de ángulo de contacto de agua y la histéresis de dichos recubrimientos. Se observa que SP⁷ no tiene propiedades hidrófobas, debido a su baja OM% y a la polaridad de las cadenas cortas, como se demostró en el Capítulo II. Para cadenas de PDMS intermedias los ángulos de contacto de agua obtenidos son cercanos a 160°. Pese a ello, SP⁵⁷ no alcanza la superhidrofobia ya que el valor de la histéresis es superior a 10°. Únicamente los recubrimientos preparados a partir de SC⁵⁷ tienen carácter superhidrófobo. Este resultado es consecuencia de su mayor OM%. No obstante, $\Delta\theta$ para SC⁵⁷ fue superior que en la mayoría de los casos de organosílices *blandas*.

El estudio topográfico de la superficie se llevó a cabo mediante AFM. En la Figura III–7, se muestra una imagen de AFM en $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ de un recubrimiento preparado a partir de la sílice SC⁵⁷. En la imagen se puede apreciar la morfología esférica de las partículas coloidales. La Figura III–7 adjunta el perfil topográfico obtenido a lo largo de la línea negra de la imagen de la izquierda. Los valores de Rq50 para estas muestras se encuentran alrededor de 300-350 nm. A pesar de ello, como se ha dicho, solo se consiguió superhidrofobia en SC⁵⁷. La baja OM%, que no consigue disminuir suficientemente la energía superficial, y la ausencia de rugosidad a menor escala (fractalidad) pueden, conjuntamente, provocar que estos recubrimientos no lleguen a ser superhidrófobos, salvo para SC⁵⁷, que tiene una menor energía por su OM%.

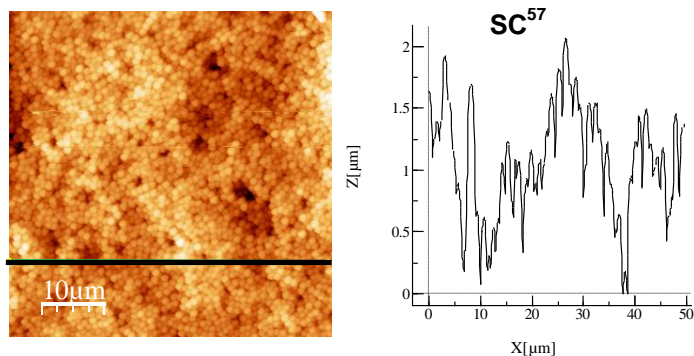


Figure III–7: AFM image ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) and cross-section of SC⁵⁷, taking as indicated in the AFM image.

4. Síntesis y modificación de la superficie de partículas coloidales de sílice en una etapa

Debido al éxito relativo de la modificación superficial se probaron otras estrategias para la obtención de sílices coloidales superhidrófobos. En esta sección se presenta una estrategia alternativa para la obtención de partículas coloidales de sílice modificadas en superficie. Esta estrategia se basa en la síntesis y modificación de partículas de sílice en un solo paso.

4.1. Parte experimental y morfología

Experimentalmente las reacciones se han llevado a cabo en las mismas condiciones que la síntesis de Stöber pero añadiendo a la masa inicial de reacción cierta proporción de PDMS de diferente longitud de cadena. En la literatura se encuentran trabajos similares relacionados con este proceso de co-condensación entre el TEOS y

el PDMS^{12,49,50}. En la Tabla III-3, se nombran las organosílices obtenidas mediante este procedimiento, las condiciones experimentales en que se han preparado, así como su caracterización y la de los recubrimientos preparados a partir de ellas. En las columnas 2, 3 y 4 se recogen los datos referidos a la longitud de cadena (CL) del PDMS usado en cada reacción, la cantidad añadida y el disolvente empleado. Además de etanol, se empleó isopropanol como medio de reacción ya que, como se ha mencionado en el capítulo anterior, la solubilidad del PDMS es mayor en este último disolvente.

Para todas las muestras que aparecen en la Tabla III-3, se emplearon las mismas concentraciones iniciales de TEOS y NH₄OH que para la muestra S3 descrita anteriormente ($Z_{average} \sim 450\text{nm}$). Las cantidades de PDMS que se incluyen en la tabla fueron similares a las organosílices *blandas* teniendo en cuenta la cantidad de sílice teórica. Para nombrar a las sílices coloidales modificadas en una sola etapa se ha empleado las siglas SM.

Table III-3: Preparation and characterization of one pot modified-silicas and wettability of their corresponding coatings.

Sample	CL PDMS	g PDM S	Solvent	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} (nm)	Pdi	θ _w (°)	Δθ (°)
SM ⁷ _{ETH}	7	1.76	Etanol	25.4	228	562±9	0.37±0.02	164±2	1±1
SM ²³ _{ETH}	23	8.49	Etanol	5.98	--	475±22	0.16±0.06	160±5	7±3
SM ⁵⁷ _{ETH}	57	9.97	Etanol	0.43	--	425±1	0.03±0.01	25±3	--
SM ⁷ _{IPA}	7	1.76	Isopropanol	15.3	--	635±62	0.15±0.10	163±2	5±4
5×SM ⁷ _{IPA}	7	8.8	Isopropanol	43.3	--	328±5	0.30±0.03	105±1	--
SM ⁵⁷ _{IPA}	57	9.97	Isopropanol	11.1	2.5	700±64	0.17±0.08	162±1	2±1

Comparando OM% de la Tabla III-3 con los de la Tabla III-2 se observan mayores valores para las sílices coloidales sintetizadas y modificadas en una sola etapa. La Tabla III-3 muestra que en las modificaciones llevadas a cabo en etanol como disolvente, el OM% aumenta conforme la longitud de la cadena de PDMS disminuye. Esto es debido a que la solubilidad del PDMS en etanol disminuye al aumentar su peso molecular. Un resultado similar se observa si se compara SM⁷_{IPA} con SM⁵⁷_{IPA}, aunque en menor medida.

El tamaño de partícula obtenido es similar al esperado, siendo superior para SM^7_{ETH} posiblemente debido a la mayor incorporación de materia orgánica. Sorprendentemente, la S_{BET} de esta última muestra es muy superior a la teórica (S3 ver Tabla III-1). Este hecho hace sospechar que el tamaño nominal de las partículas sintetizadas no es el obtenido por DLS, además su Pdi es elevado para ser una sílice coloidal monodispersa.

La Figura III-8 presenta las micrografías de SEM para las muestras SM^7_{ETH} , SM^7_{IPA} , $5 \times SM^7_{IPA}$ y SM^{57}_{IPA} . Tal y como se intuía por los datos de S_{BET} y $Z_{average}$, la morfología de SM^7_{ETH} no es la de partículas esféricas monodispersas sino que la muestra está constituida por entidades más pequeñas que tienden a agregarse siendo su estructura tipo *esponja* más similar a las organosílices *blandas*. Debido al efecto inductivo de los grupos $-CH_3$ y al mayor peso molecular del PDMS comparado con el TEOS, la reacción de co-condensación entre PDMS y TEOS es mucho más lenta. Además, hay que tener en cuenta que cadenas cortas de PDMS tienen tendencia a auto-condensar para formar cadenas de mayor longitud. Como se ha demostrado, el amoniaco cataliza la hidrólisis del TEOS pero además puede estar favoreciendo la condensación entre cadenas de PDMS⁵¹. El PDMS puede estar actuando como *punte* entre partículas uniéndolas y dando como resultando estructuras tipo *beads-on-a-net* que ya se han descrito previamente por Zhang *et al*^{12,49} y que no dejan de ser muy similares a los aglomerados *blandos* descritos en el Capítulo I.

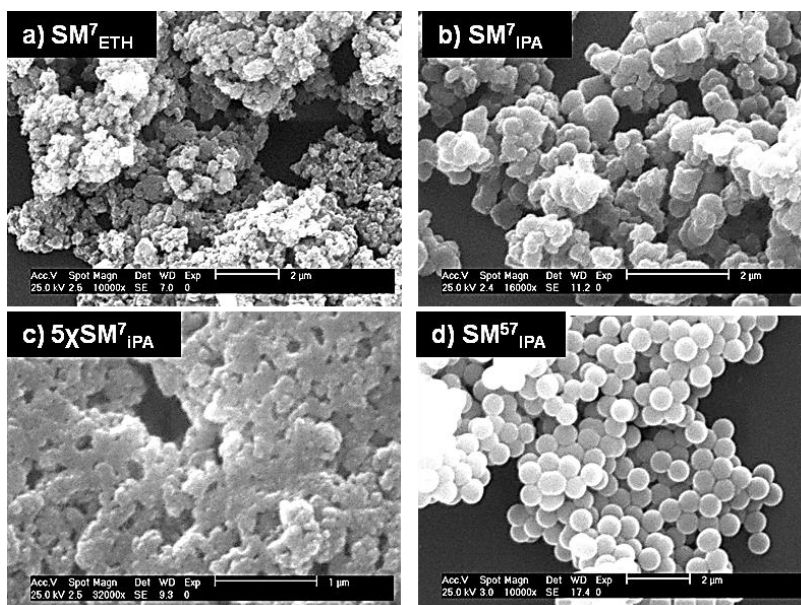


Figure III-8: SEM images of a) SM^7_{ETH} , b) SM^7_{IPA} , c) $5 \times SM^7_{IPA}$, and d) SM^{57}_{IPA} .

Comparando los valores de OM% de las muestras modificadas en etanol con sus equivalentes en IPA se aprecia un importante aumento en la incorporación en SM^{57}_{IPA} .

Sin embargo, lo contrario ocurre para SM^7_{IPA} cuya micrografía de SEM se muestra en la Figura III-8b. Además de la solubilidad del PDMS en el medio, hay que tener en cuenta que la polaridad del disolvente afecta al crecimiento de la partícula. Los disolventes con constantes dieléctricas bajas dan lugar a la formación de partículas de mayor tamaño, como ocurre en el caso de IPA. Las partículas de mayor tamaño tienen menor superficie BET y por lo tanto se obtendrá menor incorporación de PDMS.

Al aumentar 5 veces la proporción de PDMS-7 en el medio, se obtiene una incorporación de masa orgánica cercana al 50%, pasando de obtener un polvo blanco a una masa gomosa. La estructura de $5 \times SM^7_{IPA}$ aparece en la micrografía c) de la Figura III-8. Es posible pensar que en este caso el TEOS actúe como agente entrecruzante del PDMS y por eso no se obtengan partículas discretas.

Si se aumenta la longitud de cadena de PDMS, SM^{57}_{IPA} , se obtienen partículas esféricas y monodispersas de sílice modificada (Figura III-8d). A medida que se incrementa la longitud de cadena del PDMS la reacción de co-condensación entre PDMS y TEOS se ralentiza. La estructura de SM^{57}_{IPA} tiende a parecerse más a la muestra SC^{57} . Estas estructuras se podrían clasificar como estructuras tipo *core-shell* donde la superficie de la sílice está cubierta por una capa de PDMS. Sin embargo, se desconoce si esta capa de PDMS esta injertada o adsorbida.

A la vista de los resultados, las muestras que se consideraron más interesantes fueron SM^7_{ETH} y SM^{57}_{IPA} , la primera por su similitud a las organosílices *blandas* y la segunda por su tamaño y polidispersidad, además de que ambas son las más hidrófobas. Por consiguiente, estas muestras se han seleccionado para un estudio en profundidad tanto de la estructura de su superficie y de su estabilidad térmica que se detallan a continuación.

4.2. Estructura de la superficie de las organosílices coloidales obtenidas en una etapa

La caracterización de la estructura de la superficie de las sílices modificadas en una etapa se ha llevado a cabo mediante ^{29}Si CP/MAS RMN. En la Figura III-9, se muestran los espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de SM^7_{ETH} y SM^{57}_{IPA} . El pico a -22 ppm se muestra muy definido en SM^{57}_{IPA} , indicando movilidad de la cadena de PDMS. El hombro a menores campos indica que existen situaciones en las que la movilidad de las cadenas es limitada. Este resultado junto con los obtenidos mediante DLS y SEM están de acuerdo con la formación de una estructura tipo *core-shell*.

Al contrario que para sílices pirogénicas modificadas con cadenas cortas de PDMS, como P⁷, en el espectro de SM⁷_{ETH} se detecta claramente la señal en -22 ppm. Además, la señal intensa a -20 ppm suele estar asociada a partes de cadenas que están participando en *loops* o enmarañamientos (entanglements or bridges). Estos resultados junto con las medidas de DLS y las micrografías de SEM mostradas anteriormente apuntan a que la auto-condensación de cadenas de PDMS-7 puede favorecerse con las condiciones de reacción empleadas. Además las cadenas podrían estar actuando como *puentes* entre partículas de sílice, y por lo tanto partes de la cadena tendrían un movimiento restringido en SM⁷_{ETH}, dando lugar a estructuras tipo *beads-on-a-net*. Las estructuras aparentes para las muestras SM⁷_{ETH} y SM⁵⁷_{IPA} se representan en la Figura III-9.

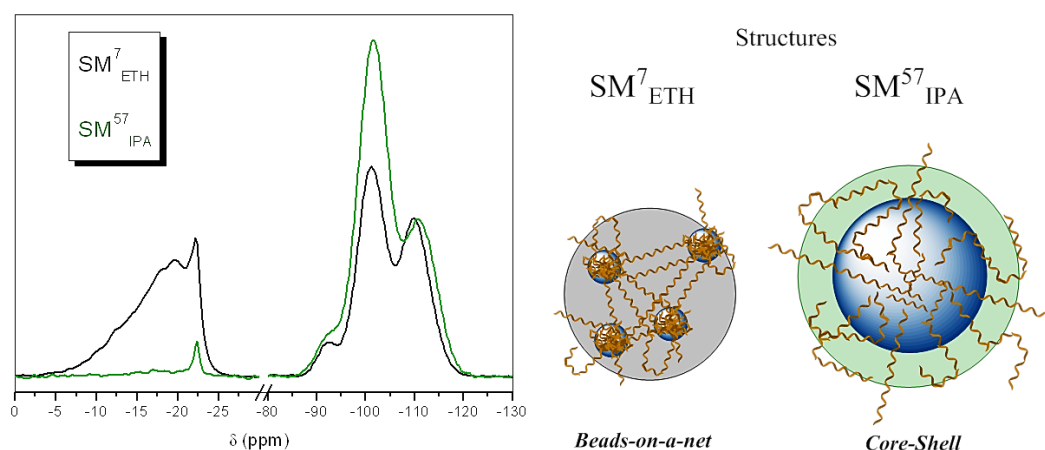


Figure III-9: ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of SM⁷_{ETH} and SM⁵⁷_{IPA} and corresponding proposed structure of the two types of particles.

La estabilidad térmica de las organosílices preparadas en una etapa se evaluó mediante TGA. En la Figura III-10 se muestran las curvas de las pérdidas de peso y sus derivadas con la temperatura para SM⁷_{ETH} y SM⁵⁷_{IPA}. La primera pérdida de peso que corresponde al agua adsorbida superficial es mayor para SM⁵⁷_{IPA}, y más parecida a la de las sílices de Stöber anteriormente descritas, probablemente porque el mecanismo de degradación sea muy similar.

La principal pérdida de peso para SM⁵⁷_{IPA} debida a la degradación de las cadenas de polímero se da alrededor de 400 °C mientras que para SM⁷_{ETH} esta pérdida se detecta a temperaturas superiores a 500 °C, mostrando por tanto mayor estabilidad térmica. Este hecho puede ser atribuido a dos factores: primero el bajo peso molecular de las cadenas que interaccionan fuertemente con la superficie de la

sílice y segundo la tendencia a la auto-condensación de cadenas de estas cadenas que provoca situaciones de enmarañamientos con movilidad restringida.

Aunque esta técnica no sirve para contrastar los valores obtenidos por análisis elemental los residuos siguen la tendencia de las incorporaciones de masa.

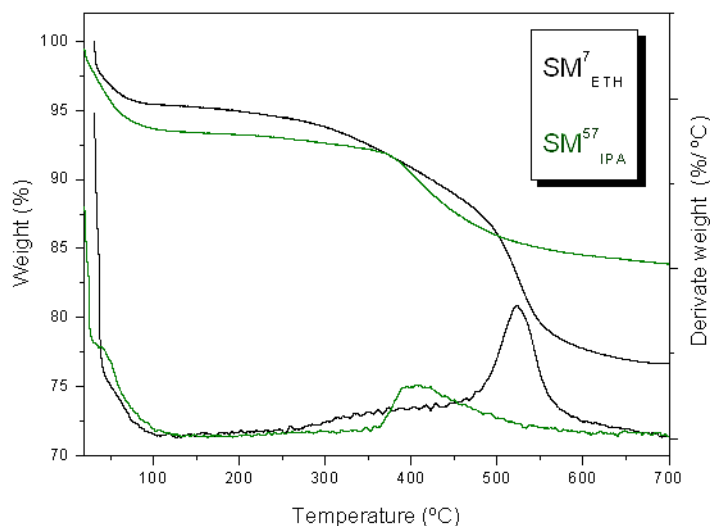


Figure III–10: TGA curves in air of SM^7_{ETH} and SM^{57}_{IPA} .

4.3. Mojabilidad y topografía superficial de los recubrimientos de organosílices coloidales obtenidas en una etapa

Los ángulos de contacto de agua de los recubrimientos preparados a partir de estas organosílices aparecen en la Tabla III-3. La mayoría de las muestras preparadas resultaron ser superhidrófobas excepto SM^7_{ETH} , en la que apenas se logró incorporación de masa y $5 \times SM^7_{IPA}$, que tiene 105° . Sin embargo, en ninguna de ellas se alcanza el comportamiento *pearl bouncing droplet*, sino que la gota de agua queda ligeramente pegada, lo que se corresponde con una histéresis mayor que 0° , aunque menor de 10° . Sorprendentemente, $5 \times SM^7_{IPA}$ tiene θ_w cercanos a los del polímero. Este hecho puede ser debido a que la gran carga de PDMS en la muestra haga suavizar su topografía.

Por resultar de especial interés se estudió la topografía de las muestras SM^7_{ETH} y SM^{57}_{IPA} . La Figura III–11 recoge las imágenes de AFM y la comparación de perfiles topográficos de estas dos muestras. Hay que señalar que estas muestras no se han medido a mayores escalas ($50 \mu m \times 50 \mu m$) para poder comparar con las organosílices anteriores, pero se puede confirmar que a menores escalas ($5 \mu m \times 5$

μm), la rugosidad que aportan las partículas $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$ es superior a SM^7_{ETH} . Sin embargo, ambas topografías son adecuadas para conseguir superhidrofobia.

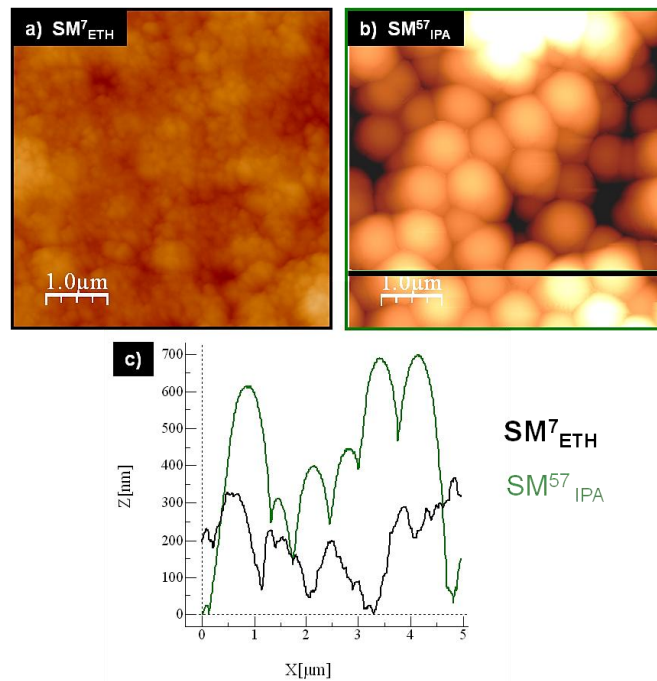


Figure III-11: AFM images ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) and cross-sections of SM^7_{ETH} and $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$, taking as indicated in the AFM image b).

5. Texturización de partículas coloidales de sílice

En la introducción de este capítulo se citan un gran número de trabajos que tratan de imitar estructuras que exhiben superhidrofobia y que están inspiradas en la naturaleza. En la mayoría de ellos la creación de una rugosidad a doble escala es necesaria para conseguir este comportamiento frente al agua.

Este apartado se centra en el desarrollo de estrategias basadas en la obtención de estructuras con topografía jerarquizada y en especial estructuras tipo frambuesa o *raspberry-like particles*.

5.1. Estrategia 1. Combinación de nano y micro partículas de organosílice

5.1.1. Parte experimental y morfología de organosílices texturizadas mediante estrategia 1

La primera estrategia seleccionada combina partículas coloidales de sílice modificada superficialmente en una etapa ($\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$), con partículas pirogénicas de sílice A200 sin

tratar y modificadas superficialmente (P^{57}_{H12}), descritas en el Capítulo I de esta Memoria. En la Tabla III-4 se recogen las proporciones de partículas pirogénicas añadidas a una dispersión en tolueno de SM^{57}_{IPA} con una concentración de 2% en peso. Dicha dispersión se mantuvo en agitación magnética durante 72 horas. Transcurrido este tiempo se aislaron por centrifugación a 3500 rpm durante 15 minutos y un posterior secado a 100 °C durante 12 horas. Se llevaron a cabo tres combinaciones diferentes. Dos de ellas con A200 sin tratar SM^{57}_{IPA} -A200-33 y SM^{57}_{IPA} -A200-20 y otra con P^{57}_{H12} que se ha designado como SM^{57}_{IPA} - P^{57}_{H12} -20. Con el fin de conseguir estructuras tipo *raspberry-like* las partículas pirogénicas deben estar en menor proporción en peso en la mezcla. Los datos referidos a la muestra SM^{57}_{IPA} se han incluido en esta tabla para facilitar el análisis de los resultados obtenidos. La Tabla III-4 detalla la caracterización de las partículas así como las propiedades de mojabilidad de los recubrimientos preparados mediante spray-coating a partir de dispersiones en etanol de estas organosílices.

Table III-4: Composition and characterization of textured-silicas by strategy 1 and wettability of their corresponding coatings. Experimental (Exp) and Theoretical data (Theo).

Sample	A200 %	P^{57}_{H12} %	OM% Exp	OM% Theo	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_{sur} ($m^2 g^{-1}$)	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)
SM^{57}_{IPA}	0	0	11.1	-	2.5	4	162±1	2±1
SM^{57}_{IPA} -A200-33	33	0	8.4	7.9	29	68	161±0	0±0
SM^{57}_{IPA} -A200-20	20	0	5.3	8.8	16	42	161±3	0±0
SM^{57}_{IPA} - P^{57}_{H12} -20	0	20	12.7	13.3	21	20.1	162±1	0±0

La información contenida en la Tabla III-4 revela que la OM% para las mezclas de partículas SM^{57}_{IPA} -A200-33 y SM^{57}_{IPA} - P^{57}_{H12} -20 es similar al valor teórico mientras que SM^{57}_{IPA} -A200-20 es inferior.

Por otro lado, se apreció un incremento de la S_{BET} en todas las muestras como consecuencia de la adición de las partículas pirogénicas en comparación con SM^{57}_{IPA} . Se determinó A_{sur} de la mezcla empleando los correspondientes valores teóricos de S_{BET} (Ecuación III-1) y el porcentaje de cada organosílice en la mezcla. Como se muestra en la tabla, los valores de A_{sur} son bastante superiores a los experimentales, excepto para SM^{57}_{IPA} - P^{57}_{H12} -20, en la que son aproximadamente iguales. Este

resultado se puede explicar por la interacción de las cadenas de PDMS con los silanoles superficiales de A200. El PDMS recubre la superficie de A200, y así la superficie específica del conjunto disminuye. En el caso de $SM^{57}_{IPA}\text{-}P^{57}_{H1}\text{-}2\text{-}20$ al estar las dos sílices modificadas en superficie el único efecto que puede producirse es un enmarañamiento de las cadenas de PDMS, pero esto no afectaría al valor de la superficie específica tal y como se está viendo experimentalmente.

La morfología de las muestras anteriores se examinó mediante SEM. La Figura III-12 presenta las micrografías de SEM tomadas para $SM^{57}_{IPA}\text{-}A200\text{-}33$, $SM^{57}_{IPA}\text{-}A200\text{-}20$ y $SM^{57}_{IPA}\text{-}P^{57}_{H1}\text{-}2\text{-}20$. Las dos muestras preparadas a partir de A200 muestran grandes agregados de esta sílice pirogénica, aunque también se detectan partículas coloidales recubiertas con A200. Se puede apreciar que la distribución de partículas es más homogénea en el caso de $SM^{57}_{IPA}\text{-}P^{57}_{H1}\text{-}2\text{-}20$. Este hecho puede deberse a que $P^{57}_{H1}\text{-}2$ posee menor energía superficial y puede desagregarse más fácilmente que A200.

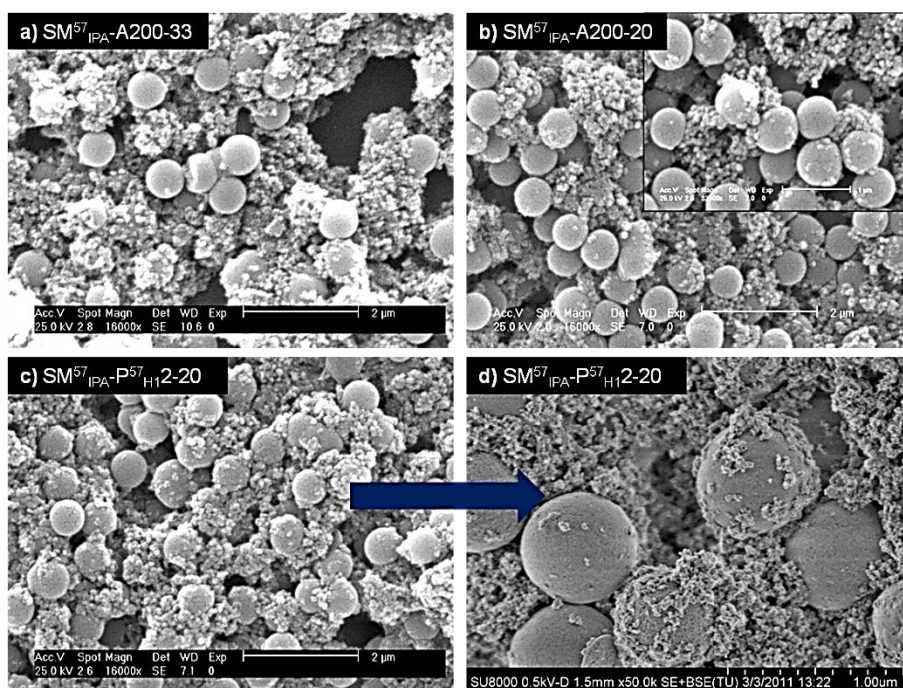


Figure III-12: SEM micrographs of a) $SM^{57}_{IPA}\text{-}A200\text{-}33$, b) $SM^{57}_{IPA}\text{-}A200\text{-}20$, c) $SM^{57}_{IPA}\text{-}P^{57}_{H1}\text{-}2\text{-}20$, and d) magnification of c).

5.1.2. Mojabilidad y topografía superficial de los recubrimientos de organosílices texturizadas mediante estrategia 1

La mojabilidad de los recubrimientos preparados a partir de las organosílices anteriores se presenta en la Tabla III-4 con las medidas de ángulo de contacto de agua e histéresis. Como demuestran estos valores las muestras preparadas mediante

esta estrategia manifiestan un comportamiento *pearl bouncing droplet*. Este comportamiento se ilustra en la Figura III–13, donde la gota de agua va incrementando su volumen desde 5 μl hasta 10 μl (ángulo de avance). Seguidamente se extraen otros 5 μl (ángulo de retroceso) y se retira la aguja. Las imágenes muestran que al retirar la aguja, la gota de agua rueda sobre la superficie $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}\text{-A200-33}$ (ángulo roll-off $\alpha = 0^\circ$).

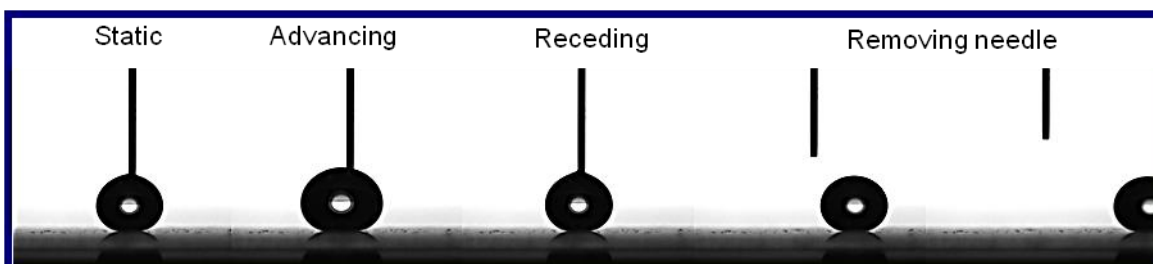


Figure III–13: Sequence of images of dynamic measurement of water contact angle of $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}\text{-A200-33}$ coating; *pearl bouncing droplet* behaviour.

En el caso de $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$ la gota de agua queda ligeramente pegada a la superficie ($\Delta\theta = 2^\circ$). Sin embargo, cuando la superficie se inclina levemente la gota comienza a rodar. Esta pequeña pero importante variación, que diferencia un comportamiento superhidrófobo de otro *pearl bouncing droplet*, puede explicarse en términos topográficos. En la Figura III–14 se recogen imágenes de AFM de $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}\text{-A200-33}$ y de $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$, además de la comparación de ambos perfiles topográficos. Aún cuando los perfiles son bastantes similares, las R_q en $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ son 163 y 160 nm respectivamente, se aprecia una rugosidad a menor escala en $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}\text{-A200-33}$ aportada por las partículas de A200. La rugosidad a doble escala que se consigue mediante esta estrategia mejora la hidrofobia del recubrimiento dando lugar a superficies que exhiben un comportamiento *pearl bouncing droplet*.

Además, se ha comprobado que no es necesario que las partículas pirogénicas de A200 se hayan modificado previamente para obtener esta respuesta al contacto con agua como se observa al comparar los valores de la Tabla III-4.

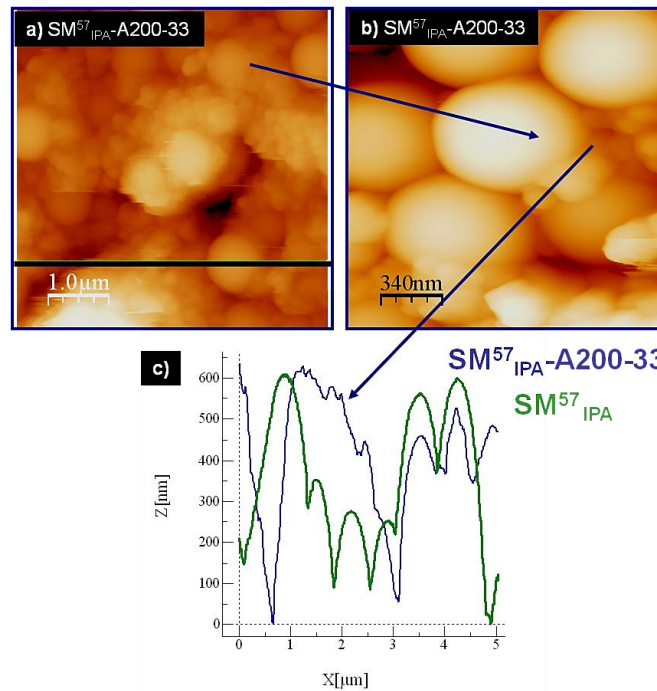


Figure III-14: a) AFM image ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) of $\text{SM}^{57}_{\text{IPA-A200-33}}$, b) AFM image ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) of $\text{SM}^{57}_{\text{IPA-A200-33}}$, and c) cross-sections of $\text{SM}^{57}_{\text{IPA-A200-33}}$ and $\text{SM}^{57}_{\text{IPA}}$.

5.2. Estrategia 2. Texturización de partículas coloidales micrométricas

5.2.1. Texturización de partículas coloidales micrométricas en dos etapas

5.2.1.1. Parte experimental y morfología

La segunda estrategia planteada para preparar partículas con estructura jerarquizada, se basa en la texturización superficial de la partícula S4 ($Z_{\text{average}} = 823 \text{ nm}$) con metiltrimetoxisilano (MTMS). Al igual que el TEOS, el MTMS sufre la hidrólisis y condensación para formar partículas esféricas en condiciones de reacción adecuadas⁵²⁻⁵⁷. Sin embargo, la velocidad de hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos es mucho menor que la de los tetraalcoxisilanos en reacciones catalizadas por bases, debido al efecto inductivo de los grupos orgánicos de los alcoxisilanos.

El objetivo sería que el MTMS condensara en la superficie de las partículas coloidales. Resultados anteriores del grupo usando silicatos fibrilares (sepiolita) demostraron que la texturización de las fibras⁵⁸ es posible. Por lo que se intentó llevar a cabo un experimento similar con sílices coloidales pero añadiendo amoníaco para catalizar la condensación del MTMS.

En una primera aproximación, se dispersó S4 preparada previamente en agua ultra pura (2% en peso) en presencia de MTMS y amoníaco. Estas muestras se

designaron como ST y se resumen en la Tabla III-5. Para todas ellas la concentración de S4 se mantuvo constante. La diferencia entre ST1 y ST2 se encuentra en el tiempo y tipo de agitación. Para ST1, se empleó una agitación mecánica de alta cizalla durante 2 horas, mientras que ST2 se agitó magnéticamente durante 24 horas. El resto de las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento de ST2. En ST3, se aumentó 100 veces la concentración de amoníaco con respecto a ST2. Para ST4_{ETH} se cambió el disolvente de reacción, usándose en este caso una mezcla 50/50 agua ultrapura/etanol. Por último, ST5_{ETH} se preparó en un medio agua ultrapura/etanol 50/50 saturado de amoníaco. En este último caso, primero se sintetizó S4 y posteriormente, en ese mismo medio, se añadió la proporción correspondiente de MTMS. En ST3 y ST5_{ETH}, la concentración de MTMS en el medio fue inferior al resto.

Table III-5: Experimental conditions and characterization of textured-silicas by strategy 2 (two steps) and wettability of their corresponding coatings.

Sample	Stirring time (h)/type	Solvent	[MTMS] mol/L	[NH ₄ OH] mol/L	OM %	Z _{average} (nm)	Pdi	θ _w (°)	Δθ (°)
ST1	2 High shearing	Water	0.25	0.087	10	1107	0.73	152±2	9±3
ST2	24 Magnetic	Water	0.25	0.087	8.5	994	0.46	163±5	14±4
ST3	24 Magnetic	Water	0.13	8.7	5	1023 263 ±8	0.39	44±1	-
ST4 _{ETH}	24 Magnetic	Water /ETH	0.25	0.087	4	1125	0.43	125±2	-
ST5 _{ETH}	24 Magnetic	Water /ETH	0.13	Saturate	5.1	1262	0.51	159±1	4±1

Los datos de la Tabla III-5 muestran que:

- La agitación magnética durante 24 horas da lugar a una menor OM%. Comparar ST1 y ST2.
- Si la reacción se lleva a cabo en etanol, se encuentran menores OM% .Comparar ST2 y ST4_{ETH}.
- Para todas las muestras se encuentran tamaños de partícula similares y mayores que S4, excepto para ST3 donde se obtienen dos poblaciones bien diferenciadas. Sin embargo las Pdi son elevadas teniendo en cuenta que S4 son partículas discretas con

lo que se sospecha que además de la texturización superficial se obtienen partículas discretas a partir de la auto-condensación MTMS.

Generalmente, en un proceso sol-gel en el que están involucrados silanos, se usa un alcohol como disolvente común, ya que los silanos no son solubles en agua³⁹. En la mayoría de las muestras de la Tabla III-5, se ha empleado únicamente agua como agente dispersante. Choi *et al.*⁵² obtuvieron partículas monodispersas a partir de organo-alcoxisilanos en agua. Estos investigadores comparan este sistema como un proceso de polimerización en emulsión en el que se forman gotas de silano estables en la fase acuosa que actúan como reserva de monómero. Otros grupos de investigación estudiaron la formación de partículas de sílice en sistemas similares en emulsión agua/aceite (W/O) donde es necesario el empleo de un surfactante⁵³.

Para comprobar los resultados obtenidos por DLS se analizaron las imágenes de SEM de cada una de las muestras. En la Figura III-15 se presentan las micrografías SEM para ST1, ST2 y ST3.

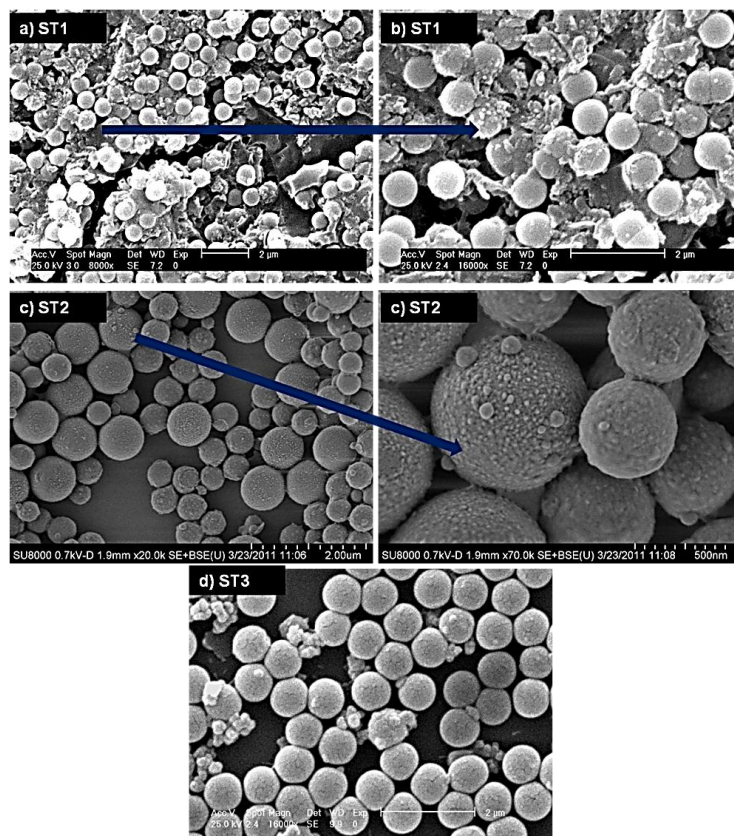


Figure III-15: SEM images of a) and b) ST1, c) and d) ST2, and e) ST3.

En la Figura III-15, el efecto de la agitación es apreciable. En ST1, donde se aplicó una agitación mecánica de alta cizalla, no se observa una clara formación de esferas monodispersas, sino de una masa independiente procedente de la hidrólisis y

condensación de MTMS. Al emplear una agitación mecánica de alta cizalla se provoca la unión de núcleos de silano condensado y así se forma una masa independiente⁵⁹. Bajo las mismas condiciones de reacción y empleando agitación magnética, ST2, se consigue la texturización superficial de S4. Pequeñas esferas de sílice originadas de la hidrólisis y condensación de MTMS se localizan sobre la superficie de S4. En la Figura III-15b se observa una segunda población de partículas de aproximadamente 500 nm. Este resultado puede atribuirse a la menor proporción en peso de S4 con respecto al MTMS (S4/MTMS; 0,55).

En ST3 la concentración de amoníaco es superior a las muestras anteriores y la concentración de MTMS inferior. Comparando la Figura III-15e con el resto, se ve con mayor claridad, dos poblaciones de partículas. Al contrario que en la hidrólisis y condensación de TEOS, al aumentar la concentración de amoníaco en el medio, el tamaño de partícula disminuye. Este hecho se puede explicar en términos de solubilidad. El MTMS no es soluble en agua pero sí el amoníaco dando lugar a una emulsión. La hidrólisis se da en la interfase agua/gota de silano mientras que la condensación se produce en la fase acuosa donde se encuentra el amoníaco. Las gotas de silano que se forman se hidrolizan lentamente en comparación con su condensación. Por tanto, la velocidad de condensación del MTMS aumenta con respecto a la hidrólisis, formándose casi instantáneamente pequeños *clusters* que dan lugar a una población de partículas con un tamaño bien diferenciado. Pese a esto, no se llegó a conseguir la texturización de S4 en ST3.

La Figura III-16, muestra imágenes de SEM de las partículas ST4_{ETH}, y ST5_{ETH}. En una mezcla etanol/agua, donde MTMS es más soluble, la velocidad de hidrólisis aumenta en comparación con el caso anterior. El resultado es la obtención de partículas de pequeño tamaño que tienden a agregarse y que en el caso de ST5_{ETH} forman “bloques” como muestra la Figura III-16 a y b, donde no se observa la texturización de S4.

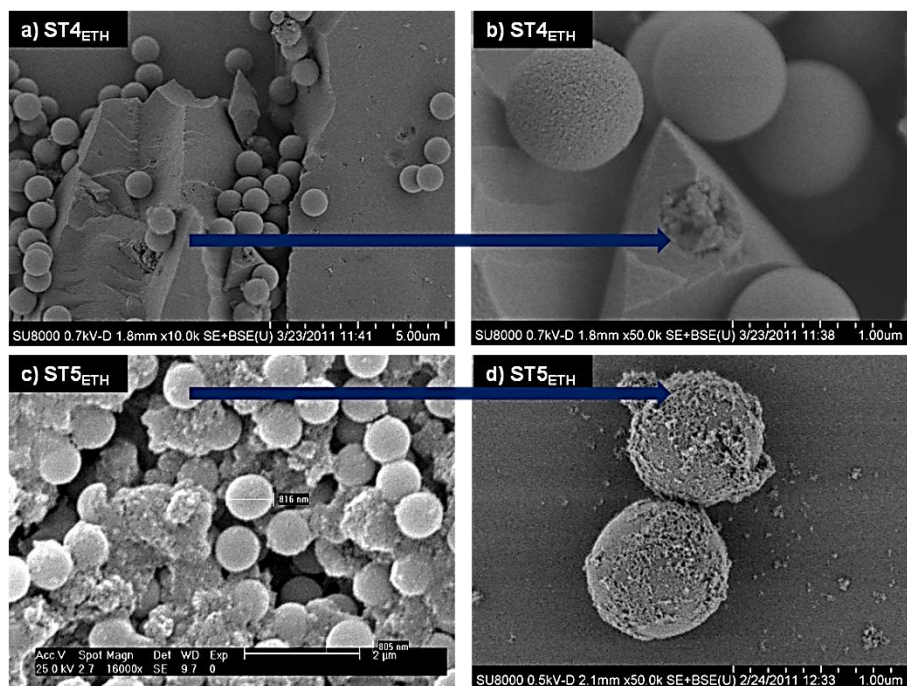


Figure III–16: SEM micrographs of a) and b) ST4_{ETH}, c) and d) ST5_{ETH}.

En el caso de ST5_{ETH} no existe un aislamiento previo de S4. Además hay que tener en cuenta tanto la presencia de etanol como una elevada concentración de amoníaco en el medio. Como ya se ha mencionado, ambos factores provocan una disminución en el tamaño de la partícula. En las Figura III–16 c y d se muestra la estructura resultante de ST5_{ETH}. Se observan las partículas coloidales S4 además de una población de pequeñas partículas procedentes de la hidrólisis y condensación de MTMS. Estas nanopartículas se pueden encontrar sobre la superficie de las micropartículas de sílice, como se observa en la imagen d magnificada de la Figura III–16, logrando la texturización superficial de las mismas.

Las variaciones de tamaño producidas como consecuencia de las proporciones de los reactivos en el medio son coherentes con trabajos publicados previamente⁵⁴. Un aumento de la concentración de amoníaco y el empleo un medio alcohol/agua produce menores tamaño de partícula.

Los datos de OM% de la Tabla III-5 pueden explicarse con las imágenes de las Figuras III–15 y III–16. Cuanto menor es el tamaño de la partícula partir de la auto-condensación MTMS menor es el OM%. La razón por la que los Pdi son elevados es la existencia de dos poblaciones de partículas de sílice. El valor más elevado de Pdi se observa para ST1 como consecuencia de la formación de la masa anteriormente mencionada.

Por lo tanto, la nanotexturización de S4 solo se ha conseguido en las muestras ST2 y ST5_{ETH}.

5.2.1.2. Estructura superficial de organosílices coloidales texturizadas en dos etapas mediante estrategia 2

Con el fin de comprobar si se ha producido la hidrólisis completa del MTMS se llevaron a cabo experimentos de ^{13}C CP/MAS RMN. En la Figura III–17, se presenta el espectro de ^{13}C CP/MAS RMN para ST2. Se realizaron idénticos experimentos para el resto de muestras dando resultados similares. En esta figura se observa una señal centrada en -3,5 ppm que corresponde al C del metilo del grupo Si-CH_3 ^{53,60} mientras que no aparece a 50 ppm la señal que correspondería al C del grupo metoxi. Por lo tanto, en todas las reacciones se produce la hidrólisis total de los grupos metoxi del MTMS.

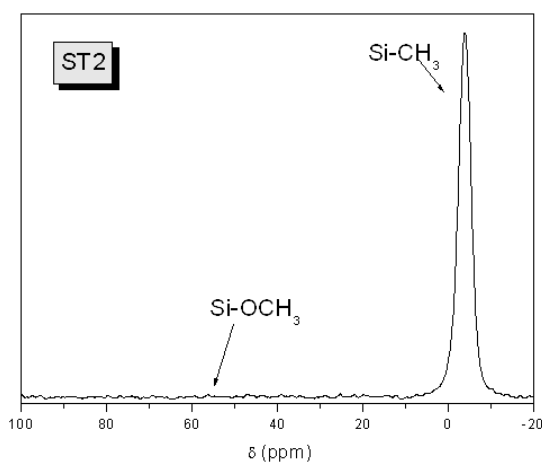


Figure III–17: ^{13}C CP/MAS NMR spectra of ST2.

Al igual que el resto de las sílices modificadas descritas durante esta Tesis, la estructura de organosílices coloidales texturizadas en dos etapas (estrategia 2), se investigó por ^{29}Si CP/MAS RMN. Las señales correspondientes a la hidrólisis y condensación de MTMS se han estudiado ampliamente en la literatura^{52,53,57,61}. La región orgánica, T, aparece entre -45 ppm y -70 ppm. Las estructuras de estas especies están recogidas en la Figura III–18 así como los espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de ST2, ST4_{ETH} y ST5_{ETH}. Todos los espectros se han normalizado en Q⁴ y muestran mayor intensidad de señal en la región T que en la región Q debido al uso de la técnica CP que intensifica las señales próximas a protones. En estas muestras las estructuras T² y T³ aparecen a -59 ppm y -63 ppm respectivamente. No se aprecian grandes cambios en la región Q, sin embargo en T² y T³ aparecen diferencias entre las distintas muestras.

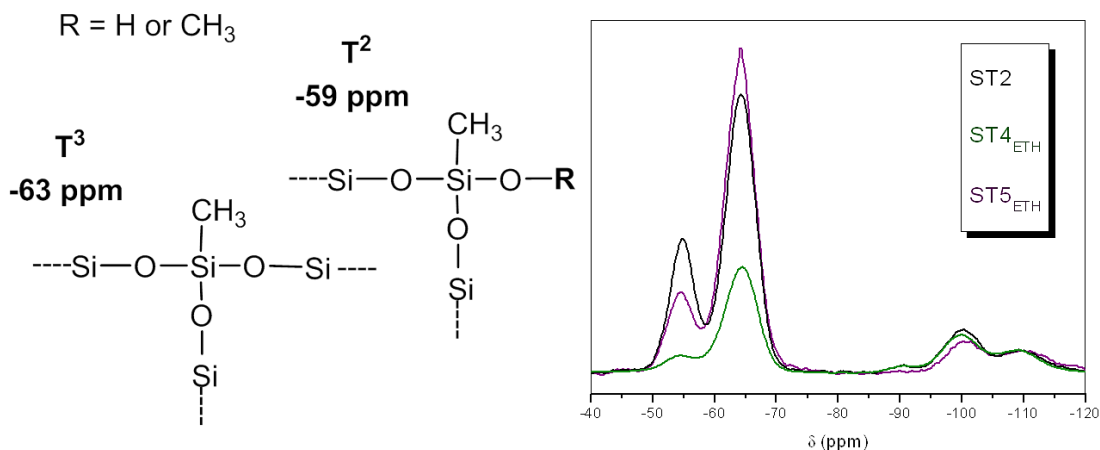


Figure III-18: ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of ST2, ST4_{ETH}, and ST5_{ETH}.

La señal de T² (especie con menor grado de condensación) es menos intensa en ST4_{ETH} y ST5_{ETH}, por lo que se demuestra que en etanol la condensación está más favorecida como consecuencia de la solubilidad de MTMS. A pesar de que ST5_{ETH} se obtuvo con una mayor concentración de amoníaco, su señal en T² es superior que para ST4_{ETH}. Este resultado se puede explicar basándose en la morfología de las muestras. En ST4_{ETH} se obtiene un “bloque” de partículas de sílice derivadas del MTMS. La agregación se promueve debido a la facilidad de condensación de grupos superficiales de las pequeñas partículas derivadas del MTMS y por ello T² es menor en esta muestra. Las señales T² y T³ en ST4_{ETH} son menos intensas. Este resultado puede ser debido a que la CP no es tan efectiva cuando se obtienen estos agregados en “bloque”.

5.2.1.3. Mojabilidad de los recubrimientos de organosílices coloidales texturizadas en dos etapas mediante estrategia 2

Las propiedades hidrófobas de los recubrimientos preparados a partir de dispersiones en etanol de las organosílices ST1 hasta ST5_{ETH} mediante spray-coating se muestran en la Tabla III-5. ST1, ST2 y ST5_{ETH} resultaron tener valores de θ_w mayores que 150°. Se debe tener en cuenta que en ST5_{ETH} no se parte de S4 con un tratamiento de secado previo y por lo tanto hay que señalar que esta muestra presentó θ_w elevados después de un secado a 250 °C y vacío durante 3 h. Además, en este caso se encontró el menor valor de histéresis debido a la nanotexturización. Sin embargo, la texturización de ST2 no es suficiente como para obtener valores de $\Delta\theta$ bajos.

Por otro lado, el θ_w para ST4_{ETH} es 125°, en este caso no solo no se logra la texturización superficial si no que la formación de esos “bloques” impide la uniformidad de la muestra.

Finalmente, encontramos que el recubrimiento obtenido a partir de ST3 es hidrófilo. Este resultado se explica por las imágenes de SEM para dicha muestra. Las pequeñas partículas formadas a partir de MTMS no son suficientes para texturizar y reducir la energía superficial de S4 que es hidrófila por naturaleza.

Por lo tanto, la única muestra que resultó ser superhidrófoba fue ST5_{ETH} donde se consiguió una texturización adecuada.

5.2.2. Texturización de partículas coloidales micrométricas en una etapa

A la vista de los estos resultados, se podría pensar que en ST2 la segunda población de partículas texturizadas son las responsables de la hidrofobia conseguida. Este hecho llevó a pensar en la síntesis de esta segunda población por separado.

5.2.2.1. Parte Experimental y morfología

En esta segunda sección, se exponen los resultados obtenidos en la preparación de partículas texturizadas en una sola etapa y su comparación con las organosílices anteriores. Se realizó una serie de reacciones en las que se varió la concentración de amoniaco y MTMS para obtener diferentes tamaños de partícula. El disolvente empleado en todos los casos fue agua ultra pura y las muestras se agitaron magnéticamente durante 24 horas a temperatura ambiente. Las condiciones experimentales para la preparación de partículas coloidales texturizadas en una etapa junto con los valores de θ_w y $\Delta\theta$ de los correspondientes recubrimientos preparados mediante spray-coating a partir de dispersiones en etanol se recogen en la Tabla III-6.

Experimentalmente se observó que el tiempo de turbidez (tiempo que tarda la mezcla transparente en volverse opaca) de la mayoría de las muestras fue entorno a 10 minutos, excepto para ST9 donde este cambio se manifiesta transcurridas unas horas debido a la ausencia de catalizador.

Table III-6: Experimental conditions and characterization of textured-silicas by strategy 2 (one pot) and wettability of their corresponding coatings.

Sample	[MTMS] mol/L	[NH ₄ OH] mol/L	OM%	Z _{average} (nm)	Pdi	θ _w (°)	Δθ (°)
ST6	0.27	0.087	19	895±108	0.16±0.04	150±2	13±5
ST7	0.27	0.87	18.5	679±18	0.18±0.09	157±2	23±1
ST8	0.27	8.7	19.7	350±100	0.13±0.07	147±2	11±8
ST9	0.27	0	14.7	<i>Out of range</i>	--	80±2	--
ST10	0.13	0.87	--	475±8	0.10±0.03	144±1	--
ST11	0.13	8.7	--	150	--	144±1	--

El OM% obtenido en la mayoría de las muestras es de alrededor de un 19%, excepto para ST9, confirmándose una hidrólisis similar del MTMS en todas las muestras en presencia de amoníaco y agua.

En esta tabla se puede observar tanto el efecto de la concentración de amoníaco como de MTMS. Se ha confirmado una disminución del tamaño de partícula como consecuencia de un aumento en la concentración de amoníaco, al contrario que ocurre cuando se emplea TEOS. En presencia de altas concentraciones de base, se originan rápidamente un gran número de núcleos de condensación para formar partículas más pequeñas. Asimismo, como era de esperar, se aprecia una disminución del tamaño de partícula al disminuir la concentración de MTMS en el medio. Además, las Pdi obtenidas son muy inferiores de 0,3, considerándose en todos los casos partículas monodispersas.

Siguiendo el mismo protocolo que para el resto de las organosílices de este capítulo, la estructura superficial de estas organosílices texturizadas se analizó mediante SEM y AFM. En la Figura III-19 se muestran las imágenes de SEM a distintos aumentos y una imagen de AFM en 2 μm × 2 μm de ST6.

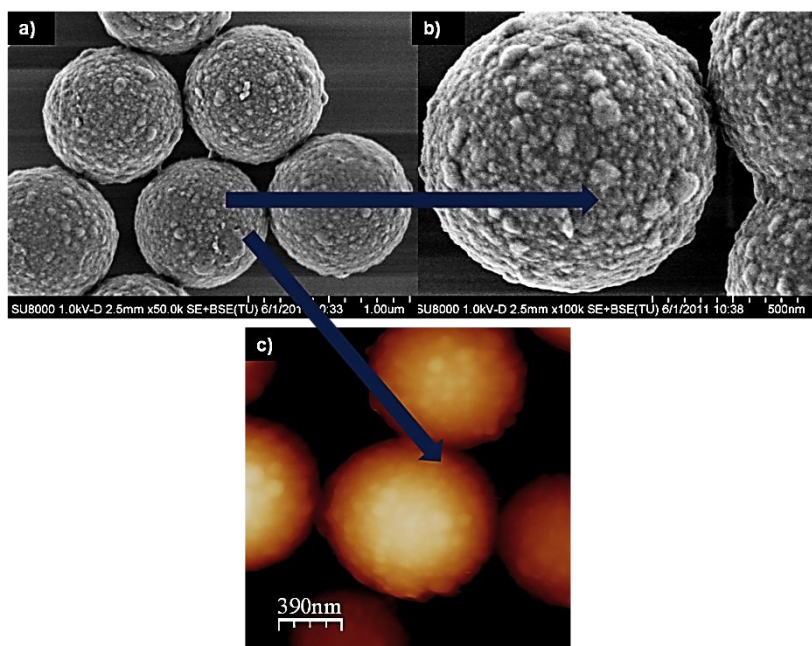


Figure III-19: a) and b) SEM micrographs of ST6 and c) AFM image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) of same sample.

Tanto las imágenes de SEM como de AFM muestran una nanotexturización superficial de ST6. La estructura conseguida es tipo de *raspberry-like*. Comparando estas imágenes y las de la muestra ST2 de la Figura III-15d se observa que las morfologías son muy similares. Sin embargo, el tamaño de partícula de ST6 es mayor que el obtenido para esta la segunda población en ST2, 800 nm frente a 500 nm (valores aproximados determinados mediante SEM). Este hecho se puede atribuir a que una proporción de MTMS se ha consumido en la texturización de la superficie de S4 en la muestra ST2. La morfología de ST8, ST9 y ST11 se muestra en la Figura III-20.

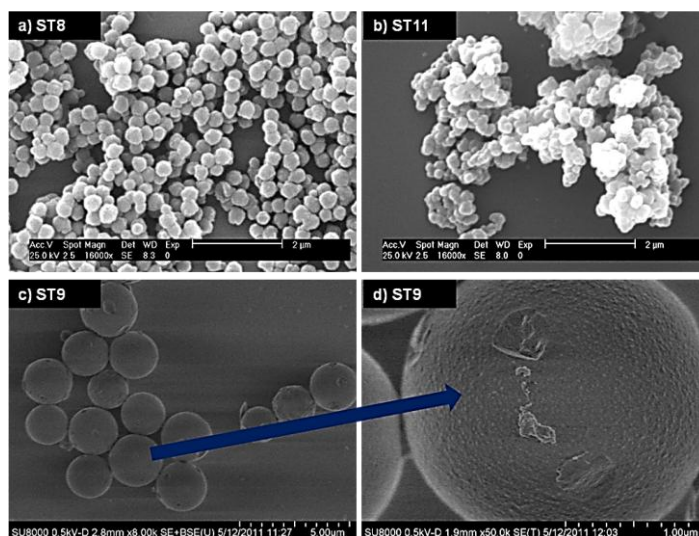


Figure III-20: SEM micrographs of a) ST8 b) ST11, c) and d) ST9.

Comparando ST8 con ST6 se observa una disminución en el tamaño de la partícula como consecuencia de la concentración de amoníaco. Asimismo, el efecto de la concentración de MTMS se aprecia al comparar ST11 y ST8. Además, a partir de estas imágenes se puede confirmar que a medida que el tamaño disminuye las partículas tienden a agregarse y por tanto no se detectan partículas monodispersas (valga ST11 como ejemplo cuyo tamaño pudo determinarse solo mediante SEM).

Por otro lado, tampoco se ha podido obtener un valor de $Z_{average}$ para ST9 (Tabla III-6) ya que el equipo de DLS consideraba su tamaño fuera del rango de medida. Sin embargo, en la imagen de SEM de la Figura III-20c se observa la formación de partículas de entre 1,5-2,5 μm . En la imagen con mayor magnificación, Figura III-20d, no se aprecia texturización superficial.

La estabilidad térmica de estas organosílices se evaluó mediante experimentos de TGA. La Figura III-21 presenta las pérdidas de peso y las derivadas de la pérdida de peso para ST6. Las curvas de TGA para el resto de muestras son muy similares. Existen trabajos previos en los que se estudia la estabilidad térmica de muestras parecidas^{55,62}. La pérdida de peso observada hasta 200 °C es debida a la pérdida de moléculas de agua. Se observa un fuerte descenso en peso alrededor de 450 °C como consecuencia de la oxidación de los grupos metilo. La última pérdida observada sobre 550 °C es el resultado de la condensación de silanoles en superficie. El residuo depende del contenido de agua en la organosílice pero en ningún caso es inferior a 85%.

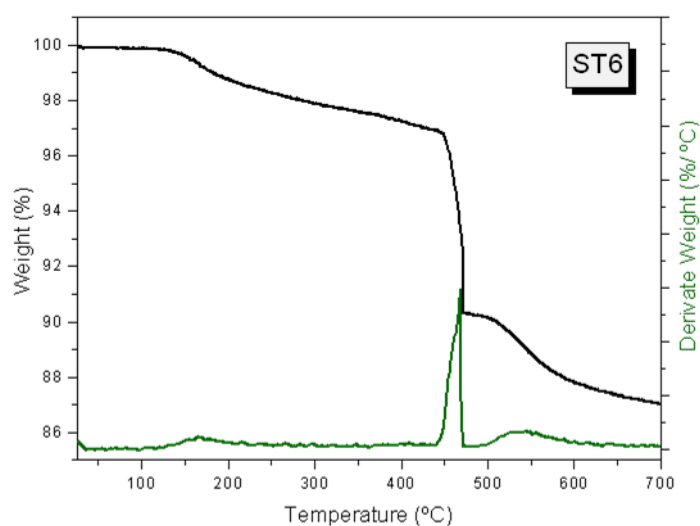


Figure III-21: TGA curve in air of ST6.

5.2.2.2. *Mojabilidad de los recubrimientos de organosílices texturizadas en una etapa mediante estrategia 2*

Los valores de θ_w y $\Delta\theta$ de los recubrimientos preparados a partir de estas organosílices se muestran en la Tabla III-6. Ninguna de las muestras de esta tabla exhibe un carácter superhidrófobo. A pesar de alcanzar valores elevados de θ_w , excepto para ST9, sus correspondientes histéresis son también elevadas. Por lo tanto, mediante este procedimiento solo se consiguieron superficies ultrahidrófobas. Además, de la Tabla III-6 se puede extraer información relativa a la influencia del tamaño en las propiedades de mojabilidad. A medida que el tamaño de partícula disminuye se obtienen menores θ_w . Este resultado se podría explicar en base a que la estructura *raspberry-like* conseguida en ST6 puede originar un incremento de la hidrofobia superficial.

6. Transparencia de recubrimientos a partir de organosílices *duras*.

La Figura III–22 muestra una fotografía de unos cuantos recubrimientos obtenidos a partir de las partículas *duras* descritas en este capítulo; SC⁵⁷, SM⁵⁷_{IPA}, ST2, ST5_{ETH} y ST6. Visualmente se comprueba que estos recubrimientos son translucidos debido a que el tamaño de la micropartícula afecta a la transparencia. La mayoría de estos recubrimientos se han obtenido a partir de micropartículas de aproximadamente 800 nm por lo que no existen diferencias importantes en transparencia entre ellos. En la fotografía de la Figura III–22 se observa que al depositar una gota de agua teñida con azul de bromotimol en estos recubrimientos el ángulo de contacto es elevado y similar en todos los casos pero la histéresis en el mejor de los casos es aproximadamente de 2° (SM⁵⁷_{IPA}). Las únicas muestras descritas en este capítulo que muestran un comportamiento *pearl bouncing droplet* son SM⁵⁷_{IPA}-A200-33, SM⁵⁷_{IPA}-A200-20 y SM⁵⁷_{IPA}-P⁵⁷-20 sin embargo, éstas no son organosílices puramente *duras* ya que se han obtenido mediante combinaciones de la organosílice SM⁵⁷_{IPA} con A200 y la organosílice *blanda* P⁵⁷_{H12}.

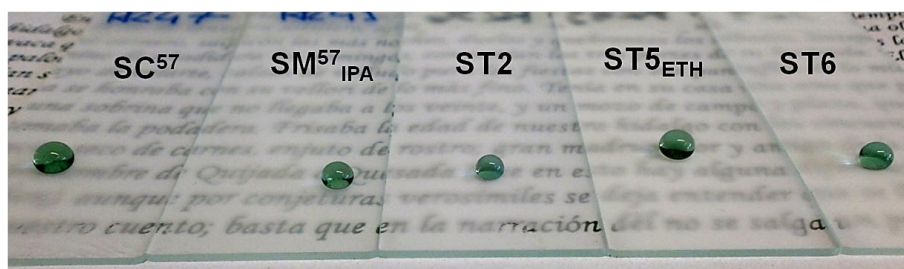


Figure III–22: Images showing the transparency of the coatings SC⁵⁷, SM⁵⁷_{IPA}, ST2, ST5_{ETH}, and ST6 prepared from corresponding organosílices in ETH dispersion.

7. Organosílices *duras* vs. organosílices *blandas*

En La Figura III–23 se presenta una fotografía de los recubrimientos SM^{57}_{IPA} y P^{57}_{H3-t} preparados en las mismas condiciones anteriormente descritas. Como se aprecia en la imagen la transparencia del recubrimiento SM^{57}_{IPA} es considerablemente menor que la de P^{57}_{H3-t} debido a que esta organosílice *duras* son partículas discretas de mayor tamaño que la organosílice *blandas*.

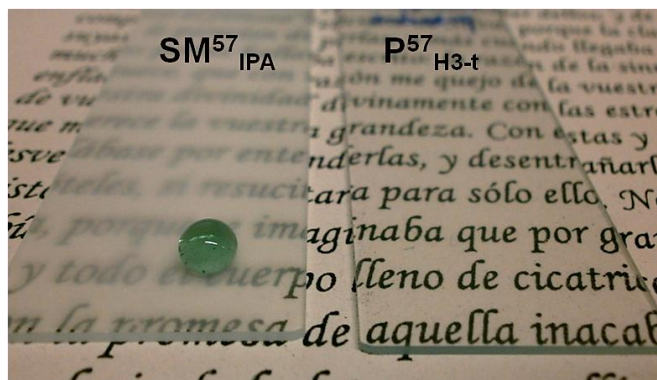


Figure III–23: Images showing the transparency of the coatings SM^{57}_{IPA} and P^{57}_{H3-t} prepared from corresponding organosilicas in ETH dispersion by spray-coating.

Como el espesor influye en la transparencia, se tomaron micrográficas de SEM de la sección de los recubrimientos SM^{57}_{IPA} y P^{57}_{H3-t} que se muestran en la Figura III–24. En esta figura se han recogido también imágenes de SEM a diferentes aumentos de la superficie de dichos recubrimientos. En la Figura III–24a y c se aprecia que los recubrimientos obtenidos mediante spray-coating son continuos en ambos casos sin embargo la superficie de SM^{57}_{IPA} parece más suavizada que P^{57}_{H3-t} . En las imágenes que muestran la sección (Figura III–24b y d) se puede evaluar el espesor de estos dos recubrimientos. Las partículas de SM^{57}_{IPA} se han depositado prácticamente en una monocapa aunque en ocasiones se encuentran acumulaciones en vertical de más de 2 micropartículas. A pesar de ello se puede considerar que el espesor obtenido en SM^{57}_{IPA} es ligeramente menor que en P^{57}_{H3-t} .

Por lo tanto no es el espesor de los recubrimientos de organosílices *duras* lo que les resta transparencia sino el tamaño nominal de la partícula.

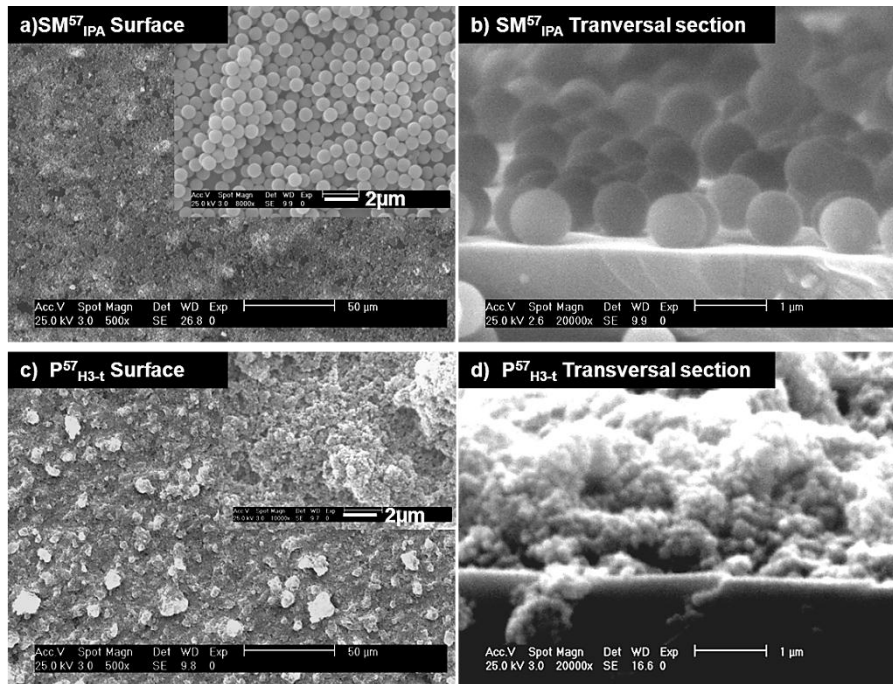


Figure III–24: SEM images of surface and transversal section of coatings a) and b) SM^{57}_{IPA} , c) and d) P^{57}_{H3-t} .

En la fotografía de la Figura III–23 también se muestra una gota de agua depositada sobre la superficie SM^{57}_{IPA} con un ángulo de contacto elevado. Sin embargo, no ha sido posible captar la gota de agua sobre el recubrimiento P^{57}_{H3-t} en la misma imagen ya que este exhibe un comportamiento *pearl bouncing droplet*. Las diferencias en el comportamiento frente al agua de estos dos recubrimientos se pueden explicar en base a su topografía superficial. En la Figura III–25 se muestran los perfiles topográficos de AFM en $50\ \mu m \times 50\ \mu m$ y $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ de SM^{57}_{IPA} y P^{57}_{H3-t} . Los perfiles topográficos en $50\ \mu m \times 50\ \mu m$ y por tanto Rq_{50} son similares en los dos casos (~ 300 nm) pero no así en una escala menor. Aunque el perfil topográfico en $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ muestra mayores valores de rugosidad para SM^{57}_{IPA} es para esta muestra donde se encuentra una histéresis distinta de cero. Este hecho es debido a que las partículas de A200 aportan una rugosidad a una escala menor de $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ que no aparece en SM^{57}_{IPA} y parece ser fundamental para conseguir un comportamiento *pearl bouncing droplet*.

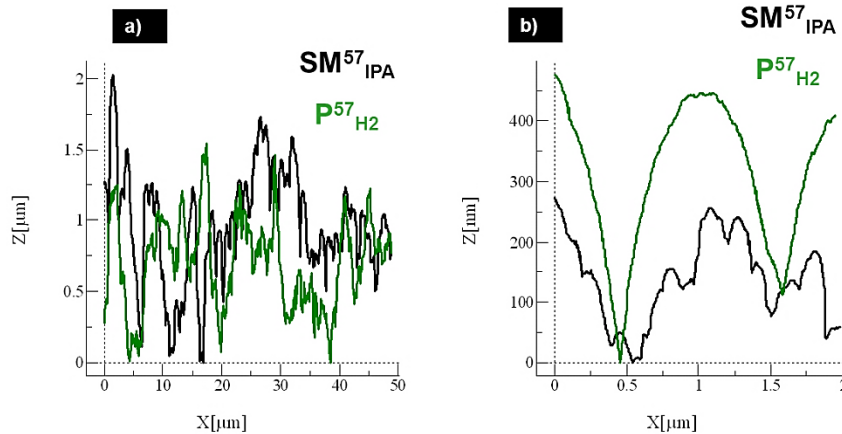


Figure III–25: AFM cross-sections of SM^{57}_{IPA} and P^{57}_{H2} at a) $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ and b) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

8. Conclusiones

Se han empleado los métodos de fisisorción y quimisorción indicados en el Capítulo I para modificar la superficie de sílices coloidales sintetizadas en el laboratorio mediante el método Stöber. Además, se han preparado y modificado partículas de sílice en una sola etapa y se han planteado varias estrategias basadas en la obtención de estructuras tipo *raspberry* mediante la texturización de partículas coloidales de sílice con MTMS.

Mediante la comparación de los resultados obtenidos empleando los métodos descritos tanto para los sistemas de organosílices *blandas* como para los sistemas de organosílices *duras*, ha sido posible entender el papel que juega la química y la topografía de la superficie en la superhidrofobia de estos sistemas.

En sistemas de organosílices *duras* para obtener θ_w altos y reducir los valores de $\Delta\theta$ es importante:

- Que se incorpore más de un 5% de materia orgánica.
- Que el agente modificante posea una energía superficial baja. En los ejemplos mostrados en este capítulo, el PDMS ofrece mejores resultados ya que su energía superficial es menor que el MTMS con un solo grupo $-\text{CH}_3$.
- El desarrollo de una superficie con rugosidad continua en dos escalas.

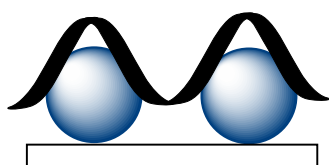
Comparando los resultados obtenidos en este capítulo con los capítulos anteriores se concluye que:

- Las organosílices *duras* incorporan menor OM% que las organosílices *blandas* empleando los mismos métodos de modificación superficial.

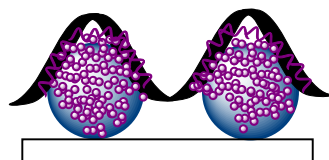
- La rugosidad de los recubrimientos de organosílices *duras* viene determinada por el tamaño de la micropartícula en cambio, en recubrimientos de organosílices *blandas* es la química superficial la que controla el tamaño del agregado de organosílice, el cual desarrollará la rugosidad requerida.
- Para recubrimientos del mismo espesor y a partir del mismo tamaño de partícula (organosílices *duras*) y agregado (organosílices *blandas*), la opacidad de recubrimientos a partir de organosílices *duras* es mayor que aquellos a partir de organosílices blandas.

La Figura III–26 resume las principales conclusiones que se pueden extraer de este capítulo así como la comparación de las organosílices *duras* con las organosílices *blandas*.

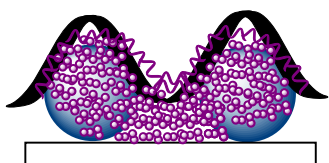
Hard Organosilica



	OM%	θ_w°	$\Delta\theta_w^\circ$
SC ⁵⁷	5.5	159±1	7±2
SM ⁵⁷ _{IPA}	11.1	162±1	2±1

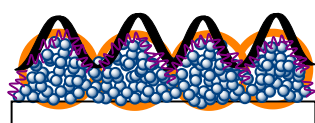


	OM%	θ_w°	$\Delta\theta_w^\circ$
ST2	8.5	163±5	14±4
ST6	19	150±2	13±5



	OM%	θ_w°	$\Delta\theta_w^\circ$
SM ⁵⁷ _{IPA-A200-33}	8.4	161±0	0±0
ST5 _{ETH}	5.1	159±1	4±1

Soft Organosilica



	OM%	θ_w°	$\Delta\theta_w^\circ$
P ⁵⁷ _{H3-t}	13.3	167±4	0±0

Figure III–26: Summary of modification/structure/hydrophobicity of organosilicas *hard* and their comparison to organosilicas *soft* (P⁵⁷_{H3-t}).

9. Bibliografía

- (1) Balthis, J. H.: Preparation of silica sols from finely divided silicon. In *Pont DU*; 2614994: United States, 1950.
- (2) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science* **1968**, *26*, 62-69.
- (3) Hench, L. L.; West, J. K.: The Sol-Gel process. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33-72.
- (4) Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J.: Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system. *Colloids and Surfaces* **1990**, *50*, 321-339.
- (5) Ketelson, H. A.; Brook, M. A.; Pelton, R. H.: Colloidal silica-bearing hydrosilane groups. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 1376-1383.
- (6) Wang, S.; Liu, C.; Liu, G.; Zhang, M.; Li, J.; Wang, C.: Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process. *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 806-810.
- (7) Crick, C. R.; Parkin, I. P.: Superhydrophobic silica films on glass formed by hydrolysis of an acidic aerosol of tetraethylorthosilicate. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9362.
- (8) Hikita, M.; Tanaka, K.; Nakamura, T.; Kajiyama, T.; Takahara, A.: Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups. *Langmuir* **2005**, *21*, 7299-302.
- (9) Wu, Y. L.; Chen, Z.; Zeng, X. T.: Nanoscale morphology for high hydrophobicity of a hard sol-gel thin film. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 6952-6958.
- (10) Latthe, S. S.; Imai, H.; Ganesan, V.; Kappenstein, C.; Rao, A. V.: Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *53*, 208-215.
- (11) Gurav, A. B.; Latthe, S. S.; Kappenstein, C.; Mukherjee, S. K.; Rao, A. V.; Vhatkar, R. S.: Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method. *Journal of Porous Materials* **2010**, 1-7.
- (12) Zhang, X.; Ye, H.; Xiao, B.; Yan, L.; Lv, H.; Jiang, B.: Sol-Gel Preparation of PDMS/Silica Hybrid Antireflective Coatings with Controlled Thickness and Durable Antireflective Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 19979-19983.
- (13) Sertchook, H.; Elimelech, H.; Avnir, D.: Composite Particles of Silica/Poly(dimethylsiloxane). *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4711-4716.
- (14) Peng, Y.-T.; Lo, K.-F.; Juang, Y.-J.: Constructing a Superhydrophobic Surface on Polydimethylsiloxane via Spin Coating and Vapor-Liquid Sol-Gel Process. *Langmuir* **2009**, *26*, 5167-5171.
- (15) Breiner, J. M.; Mark, J. E.; Beaucage, G.: Dependence of silica particle sizes on network chain lengths, silica contents, and catalyst concentrations in in situ-reinforced polysiloxane elastomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 1421-1427.
- (16) Basu, B. J.; Hariprakash, V.; Aruna, S. T.; Lakshmi, R. V.; Manasa, J.; Shruthi, B. S.: Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic Sol-gel nanocomposite coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *56*, 278-286.
- (17) Zárraga, R.; Cervantes, J.; Salazar-Hernandez, C.; Wheeler, G.: Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, *11*, 138-144.
- (18) Bokobza, L.: Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) by sol-gel in situ generated silica and titania particles. *eXPRESS Polymer Letters* **2010**, *4*, 355-363.

- (19) Takeuchi, H.; Cohen, C.: Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) elastomers by chain-end anchoring to clay particles. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6792-6799.
- (20) Yuan, Q. W.; Mark, J. E.: Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by blended and in-situgenerated silica fillers having various sizes, size distributions, and modified surfaces. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 206-220.
- (21) Martos, C.; Rubio, F.; Rubio, J.; Oteo, J. L.: Surface energy of silica-TEOS-PDMS ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, *20*, 197-210.
- (22) Illescas, J. F.; Mosquera, M. a. J.: Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14624-14634.
- (23) Dewimille, L.; Bresson, B.; Bokobza, L.: Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. *Polymer* **2005**, *46*, 4135-4143.
- (24) Sun, C.; Ge, L. Q.; Gu, Z. Z.: Fabrication of super-hydrophobic film with dual-size roughness by silica sphere assembly. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 4686-4690.
- (25) Tsai, H. J.; Lee, Y. L.: Facile method to fabricate raspberry-like particulate films for superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 12687-12692.
- (26) Karunakaran, R. G.; Lu, C. H.; Zhang, Z.; Yang, S.: Highly transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles (≤ 100 nm). *Langmuir* **2011**, *27*, 4594-4602.
- (27) Qian, Z.; Zhang, Z.; Song, L.; Liu, H.: A novel approach to raspberry-like particles for superhydrophobic materials. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1297-1304.
- (28) Ming, W.; Wu, D.; Van Benthem, R.; De With, G.: Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano letters* **2005**, *5*, 2298-2301.
- (29) D'Acunzi, M.; Mammen, L.; Singh, M.; Deng, X.; Roth, M.; Auernhammer, G. K.; Butt, H. J.; Vollmer, D.: Superhydrophobic surfaces by hybrid raspberry-like particles. *Faraday Discussions* **2010**, *146*, 35-48.
- (30) Puretskiy, N.; Ionov, L.: Synthesis of robust raspberry-like particles using polymer brushes. *Langmuir* **2011**, *27*, 3006-3011.
- (31) Kolbe, G.: "Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure". *Ph.D. thesis* **1956**.
- (32) Brederick, K.; Effenberger, F.; Tretter, M.: Preparation and characterization of silica aquasols. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *360*, 408-414.
- (33) C.J. Brinker, G. W. S.: *Sol Gel Science*: San Diego, 1990.
- (34) Sada, E.; Kumazawa, H.; Koresawa, E.: Reaction kinetics and size control in the formation of monosized silica spheres by controlled hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in ethanol. *The Chemical Engineering Journal* **1990**, *44*, 133-139.
- (35) Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y.-F.; Hu, M. Z. C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T.: Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *266*, 346-358.
- (36) GULARI, T. M. A. E.: Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *124*.
- (37) Van Blaaderen, A. V. G., J.; Vrij, A.: Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *154*.
- (38) Wang, H. C.; Wu, C. Y.; Chung, C. C.; Lai, M. H.; Chung, T. W.: Analysis of parameters and interaction between parameters in preparation of uniform silicon dioxide nanoparticles using response surface methodology. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 8043-8048.

- (39) Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski Iv, C. F.: Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *104*, 95-106.
- (40) Wang, X. D.; Shen, Z. X.; Sang, T.; Cheng, X. B.; Li, M. F.; Chen, L. Y.; Wang, Z. S.: Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J Colloid Interface Sci* **2010**, *341*, 23-9.
- (41) Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N.: Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature
Journal of Colloid and Interface Science **1987**, *118*.
- (42) Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F.: Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model. *Journal of Colloid And Interface Science* **1991**, *142*, 19-34.
- (43) Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F.: Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid And Interface Science* **1991**, *142*, 1-18.
- (44) Zhuravlev, L. T.: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1-38.
- (45) Zhuravlev, L. T.: Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir* **1987**, *3*, 316-318.
- (46) Zhang, H.; Dunphy, D. R.; Jiang, X.; Meng, H.; Sun, B.; Tarn, D.; Xue, M.; Wang, X.; Lin, S.; Ji, Z.; Li, R.; Garcia, F. L.; Yang, J.; Kirk, M. L.; Xia, T.; Zink, J. I.; Nel, A.; Brinker, C. J.: Processing pathway dependence of amorphous silica nanoparticle toxicity: Colloidal vs pyrolytic. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15790-15804.
- (47) Armistead, C. G.; Tyler, A. J.; Hambleton, F. H.; Mitchell, S. A.; Hockey, J. A.: Surface hydroxylation of silica. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 3947-3953.
- (48) Gallas, J. P.; Goupil, J. M.; Vimont, A.; Lavalley, J. C.; Gil, B.; Gilson, J. P.; Miserque, O.: Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and in-situ thermogravimetry. *Langmuir* **2009**, *25*, 5825-5834.
- (49) Zhang, X. X.; Xia, B. B.; Ye, H. P.; Zhang, Y. L.; Xiao, B.; Yan, L. H.; Lv, H. B.; Jiang, B.: One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13132-13140.
- (50) Babonneau, F.: Hybrid siloxane-oxide materials via sol-gel processing: Structural characterization. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1123-1130.
- (51) Kim, G.-D.; Lee, D.-A.; Moon, J.-W.; Kim, J.-D.; Park, J.-A.: Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process. *Applied Organometallic Chemistry* **1999**, *13*, 361-372.
- (52) Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K.: Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 1184-1188.
- (53) Matsumoto, T.; Takayama, Y.; Wada, N.; Onoda, H.; Kojima, K.; Yamada, H.; Wakabayashi, H.: Acid-free synthesis of poly-organo-siloxane spherical particles using a W/O emulsion. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1764.
- (54) Venkateswara Rao, A.; Kulkarni, M. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T.: Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *330*, 187-195.
- (55) Nadargi, D. Y.; Rao, A. V.: Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *467*, 397-404.

- (56) Rankin, S. E.; Macosko, C. W.; McCormick, A. V.: Sol-gel polycondensation kinetic modeling: Methylethoxysilanes. *AIChE Journal* **1998**, *44*, 1141-1156.
- (57) El Rassy, H.; Pierre, A. C.: NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 1603-1610.
- (58) García, N.; Guzmán, J.; Benito, E.; Esteban-Cubillo, A.; Aguilar, E.; Santarén, J.; Tiemblo, P.: Surface modification of sepiolite in aqueous gels by using methoxysilanes and its impact on the nanofiber dispersion ability. *Langmuir* **2011**, *27*, 3952-3959.
- (59) Li, D.; Kaner, R. B.: Shape and aggregation control of nanoparticles: Not shaken, not stirred. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 968-975.
- (60) Zhang, H.; Pantano, C. G.: Synthesis and characterization of silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, *73*, 958-963.
- (61) Glaser, R. H.; Wilkes, G. L.; Bronnimann, C. E.: Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *113*, 73-87.
- (62) Bhagat, S. D.; Oh, C.-S.; Kim, Y.-H.; Ahn, Y.-S.; Yeo, J.-G.: Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 350-355.

IV

CAPÍTULO IV RECUBRIMIENTOS SUPERHIDRÓFOBOS A PARTIR DE PMMA



Contenido:

1. Introducción	164
2. Recubrimientos ultrahidrófobos a partir de PMMA y partículas de sílice sin modificar	166
2.1. Parte experimental	166
2.2. Estudio topográfico y propiedades superficiales.....	168
3. Recubrimientos superhidrófobos a partir de en PMMA y organosílices	172
3.1. Recubrimientos poliméricos a partir de PMMA y organosílices blandas	172
3.1.1. Efecto de la modificación superficial de partículas de A200 en la hidrofobia	172
3.1.2. Optimización del procedimiento experimental	174
3.1.2.1. Tiempo de agitación	175
3.1.2.2. Modo de agitación	177
3.1.2.3. Viscosidad de la mezcla.	178
3.1.2.4. Proporción de partículas con respecto al polímero. Tamaño de agregado y estructura superficial de la organosílice	179
3.1.2.5. Disolvente.....	183
3.1.2.6. Método de preparación del recubrimiento. Spin-coating vs Spray-coating	185
3.2. Recubrimientos poliméricos a partir de PMMA y organosílices <i>duras</i>	188
3.3. Propiedades ópticas y mecánicas de recubrimientos PMMA/organosílice....	189
4. Micro/nano compuestos de PMMA/sílice y PMMA/organosílice	191
4.1. Temperatura de transición vítrea de micro/nano compuestos a partir de PMMA y sílice.....	192
4.2. Análisis termogravimétrico de micro/nano compuestos a partir de PMMA y sílice	194
4.3. Propiedades ópticas de micro/nano compuestos a partir de PMMA y sílice .	197
5. Conclusiones	198
6. Bibliografía.....	200

1. Introducción

Los recubrimientos superhidrófobos presentados hasta el momento consisten en partículas de sílice de distintos tamaños modificadas superficialmente. En estos recubrimientos no hay una fase continua que les confiera las propiedades mecánicas, por lo que su estabilidad es baja e inapropiada para muchas aplicaciones.

El objetivo que se persigue en este capítulo es la preparación de recubrimientos con estabilidad mecánica adecuada y duradera en el tiempo, que presenten superhidrofobia y además sean transparentes. Para ello, como fase continua, se eligió un polímero de uso común como el polimetacrilato de metilo (PMMA) ya que sus propiedades son óptimas para aplicaciones en las que se requiere una elevada transparencia y estabilidad mecánica.

La estrategia propuesta consiste en la preparación de recubrimientos basados en híbridos orgánicos/inorgánicos de PMMA y partículas de sílice. Las sílices empleadas son las descritas en los Capítulos I y III; organosílices *blandas* y sílices/organosílices *duras* además de sílices comerciales como A200 y EG50.

La utilidad de superficies con baja mojabilidad se ve restringida por la fragilidad de la topografía superficial que es esencial para conseguir ángulos de contacto de agua elevados. Así, el contacto mecánico causa progresivamente el deterioro de las propiedades superhidrófobas. La introducción de durabilidad y estabilidad dimensional en superficies con elevada hidrofobia ha recibido poca atención hasta el momento. Sin embargo, recientemente varios grupos de investigación¹⁻³ han destacado la importancia de combinar la resistencia mecánica con la superhidrofobia en superficies ya que, el abanico de aplicaciones se podría ampliar significativamente.

En estos trabajos se muestran algunas estrategias que pueden reducir el desgaste por contacto mecánico o la degradación por contaminación superficial. La manera más sencilla de reparar una superficie dañada consiste en recubrirla de nuevo con el mismo material. Sin embargo, esto requiere sucesivos pasos que incrementan su coste final. Otra alternativa empleada en la literatura es la creación de micro entidades robustas que protejan a la frágil nanoescala^{4,5} aunque sus resultados no son muy alentadores ya que, las microestructuras terminan destruyéndose después de varios test mecánicos. Asimismo la topografía requerida se puede inducir en un polímero vía replicación⁶. El material resultante muestra buena resistencia a la abrasión pero el método empleado es laborioso. Por otro lado, la creación de una superficie superhidrófoba capaz de auto-repararse como plantean algunos autores^{1,7} es una de las opciones más interesantes. Desafortunadamente, su complejidad restringe la aplicabilidad de los métodos desarrollados y retarda su aplicación práctica.

Un método efectivo para fabricar superficies superhidrófobas con elevada estabilidad mecánica consiste en la incorporación de partículas en una matriz polimérica. Las partículas que crean una rugosidad superficial⁸, quedan embebidas en el polímero que aporta estabilidad. Los polímeros empleados en este método suelen ser hidrófobos, contribuyendo así a rebajar la energía superficial del recubrimiento.

El procedimiento desarrollado se basa en este último método, aunque en este capítulo el polímero empleado no es hidrófobo ya que se trata de PMMA ($\gamma = 41.1$ mN/m y $\theta_w = 68 \pm 3^\circ$). El uso de este polímero para este propósito se apoya no sólo en sus propiedades ópticas y mecánicas, sino también en su fácil procesabilidad por disolución en disolventes convencionales y a los altos porcentajes de sílice que puede admitir sin perder sus cualidades poliméricas⁹.

La mayoría de los trabajos en los que están implicados PMMA y sílice están relacionados con el empleo de estas partículas de sílice como refuerzo en materiales compuestos⁹⁻²¹, y su uso para la obtención de superficies superhidrófobas se ha reportado en contadas ocasiones^{22,23}. En estas publicaciones se demuestra que las estructuras jerarquizadas creadas son las responsables de su alta hidrofobia. Sin embargo, los recubrimientos con mayor ángulo de contacto de agua no son continuos ni transparentes debido a que el contenido de partículas de sílice en la mezcla es superior al 80% en peso. Además, los autores no mencionan su estabilidad mecánica, aunque se puede sospechar que debido al alto porcentaje en peso de partículas, no sea muy adecuada.

En la literatura se encuentran escasos estudios en los que la estabilidad dimensional se combine con la transparencia en un recubrimiento con elevada hidrofobia superficial. Fu *et al.*²⁴ fabricaron recubrimientos transparentes, superhidrófobos y ultraoleófobos a partir de nanopartículas de SiO₂ hidrófobas comerciales cuya estabilidad mecánica se mejoró tratando el recubrimiento con un fluorosilano. Sin embargo, las implicaciones medioambientales y sanitarias del empleo de compuestos fluorados es una de las principales desventajas de este trabajo, por lo que es recomendable evitar este tipo de formulaciones si se busca ampliar los campos de aplicación.

En este capítulo se ha realizado un gran esfuerzo para comprender el efecto de las condiciones experimentales sobre las tres propiedades esenciales que se persiguen en el recubrimiento: superhidrofobia, transparencia y estabilidad mecánica. Así, se ha logrado desarrollar un método experimental de preparación de recubrimientos con alta hidrofobia y buenas propiedades mecánicas y ópticas a partir de PMMA/SiO₂ con altas posibilidades de escalado y, por lo tanto, es importante destacar el potencial interés de estos materiales.

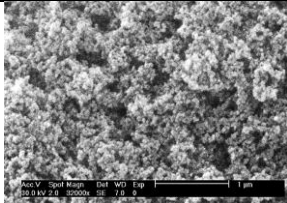
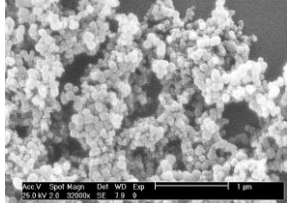
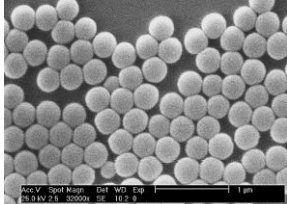
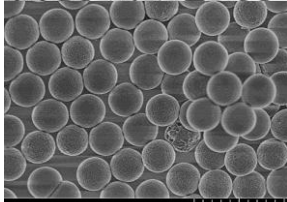
Por último para completar el estudio de estos materiales, se ha llevado a cabo el análisis térmico de micro/nano compuestos a partir de PMMA/SiO₂.

2. Recubrimientos ultrahidrófobos a partir de PMMA y partículas de sílice

2.1. Parte experimental

En una primera aproximación, se propuso inducir rugosidad a un recubrimiento polimérico de PMMA introduciendo partículas de sílice sin tratamiento superficial previo. Con el objetivo de conseguir una topografía jerarquizada con rugosidad en dos escalas (micro y nano) o *dual-size* se llevaron a cabo combinaciones de partículas de sílice de diferentes tamaños.

Table IV-1: Characterization of the silica particles; A200, EG50, S2, and S4.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Nominal size (nm)	SEM images (32000X)
A200	200	12	
EG50	50	40	
S2	17	300	
S4	29	800	

Se han utilizado cuatro tipos diferentes de partículas de sílice sin tratamiento superficial previo; dos de ellas comerciales (Degussa) A200 y EG50 y otras dos sintetizadas en el laboratorio mediante el método Stöber y descritas en el Capítulo III:

S4 y S2. En la Tabla IV-1 se muestran el área superficial y el tamaño nominal aproximado así como una micrografía de SEM de cada tipo de partícula.

Los recubrimientos compuestos se prepararon a partir de la mezcla de una disolución del polímero ($M_w=120000 \text{ g mol}^{-1}$) en tolueno (3% en peso) y una dispersión de las partículas de sílice de diferentes tamaños en el mismo disolvente (2% en peso). Las mezclas se mantuvieron en agitación magnética durante 24 horas para su completa homogeneización. Transcurrido este tiempo, se llevó a cabo la evaporación controlada del tolueno hasta alcanzar entre un 20-25% en peso de tolueno en la mezcla. La evaporación controlada de tolueno tiene por objeto el incrementar paulatinamente la viscosidad de la mezcla mientras esta se mantiene en agitación, ya que para mantener una buena dispersión de las partículas en el compuesto final es fundamental que al detener la agitación, la viscosidad sea suficientemente alta y así evitar la decantación de las partículas⁹, más aún en el caso de las partículas S4 cuyo tamaño es micrométrico. Estas mezclas se utilizaron para preparar el recubrimiento final mediante spin-coating siguiendo el método descrito en el Apéndice de Técnicas Instrumentales. El PMMA puro usado como patrón se trató de la misma manera que los recubrimientos compuestos. El contenido de sílice en los materiales fue $\geq 30\%$ en peso. La nomenclatura y formulación de cada una de las mezclas preparadas se muestran en la Tabla IV-2. La nomenclatura elegida responde al porcentaje en peso de cada uno de los componentes, así por ejemplo, A20EG10-PMMA indica que la matriz de PMMA contiene 20% en peso de partículas de A200 y 10% en peso de partículas de EG50. La superficie de sílice interfacial teórica por gramo de micro/nanocompuesto que aparece en la tabla (S_{int}) se ha calculado teniendo en cuenta la superficie específica y la proporción de cada partícula en el compuesto.

En la Tabla IV-2 aparece también el valor de ángulo de contacto estático en agua, θ_w , de los recubrimientos obtenidos a partir de las mezclas, así como la rugosidad en tres escalas diferentes: macroscópica ($1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$), microscópica ($260 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$) y nanoscópica ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$). Además se ha evaluado, indicando con \checkmark en la tabla, la capacidad para formar una película continua (CFA). La CFA se ha evaluado siguiendo dos criterios complementarios. El primero de ellos se basa en inspeccionar visualmente el recubrimiento mientras que, en el segundo se lleva a cabo un examen de la superficie a menores escalas mediante SEM.

Table IV-2: Composition and surface properties of the coatings prepared from PMMA and SiO₂
CFA is the ability to form a continuous film.

Sample	wt% A20 0	wt% EG50	wt% S2	wt% S4	S _{int} (m ² g ⁻¹)	θ _w (°)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
Neat PMMA	0	0	0	0	0	68±3	--	--	--	--	✓
A30-PMMA	30	0	0	0	60	108±3	0.543	0.801	252	50	✓
A50-PMMA	50	0	0	0	100	144±1	1.99	1.17	269	43	✗
EG30-PMMA	30	0	0	0	15	94±2	0.282	0.561	313	48	✓
S(2)30-PMMA	0	0	30	0	5.1	83±2	--	--	--	--	✓
S(4)30-PMMA	0	0	0	30	8.7	84±1	0.603	0.364	162	55	✓
A20-EG10-PMMA	20	10	0	0	44	140±1	0.475	0.450	372	71	✓
A20-S(2)10-PMMA	20	0	10	0	41.7	118±4	--	--	--	--	✓
A20-S(4)10-PMMA	20	0	0	10	42.9	112±3	0.449	0.250	225	60	✓
A25-EG5-PMMA	25	5	0	0	52	116±1	1.008	0.248	229	59	✓
A25-S(2)5-PMMA	25	0	5	0	50.8	114±1	--	--	--	--	✓
A25-S(4)5-PMMA	25	0	0	5	51.4	119±2	0.545	0.536	119	38	✓

2.2. Estudio topográfico y propiedades superficiales.

Un ejemplo del estudio de la topografía superficial de estos recubrimientos se muestra en la Figura IV-1 donde aparecen las imágenes de AFM en 2 μm × 2 μm y 50 μm × 50 μm y los perfiles topográficos extraídos de estas últimas imágenes.

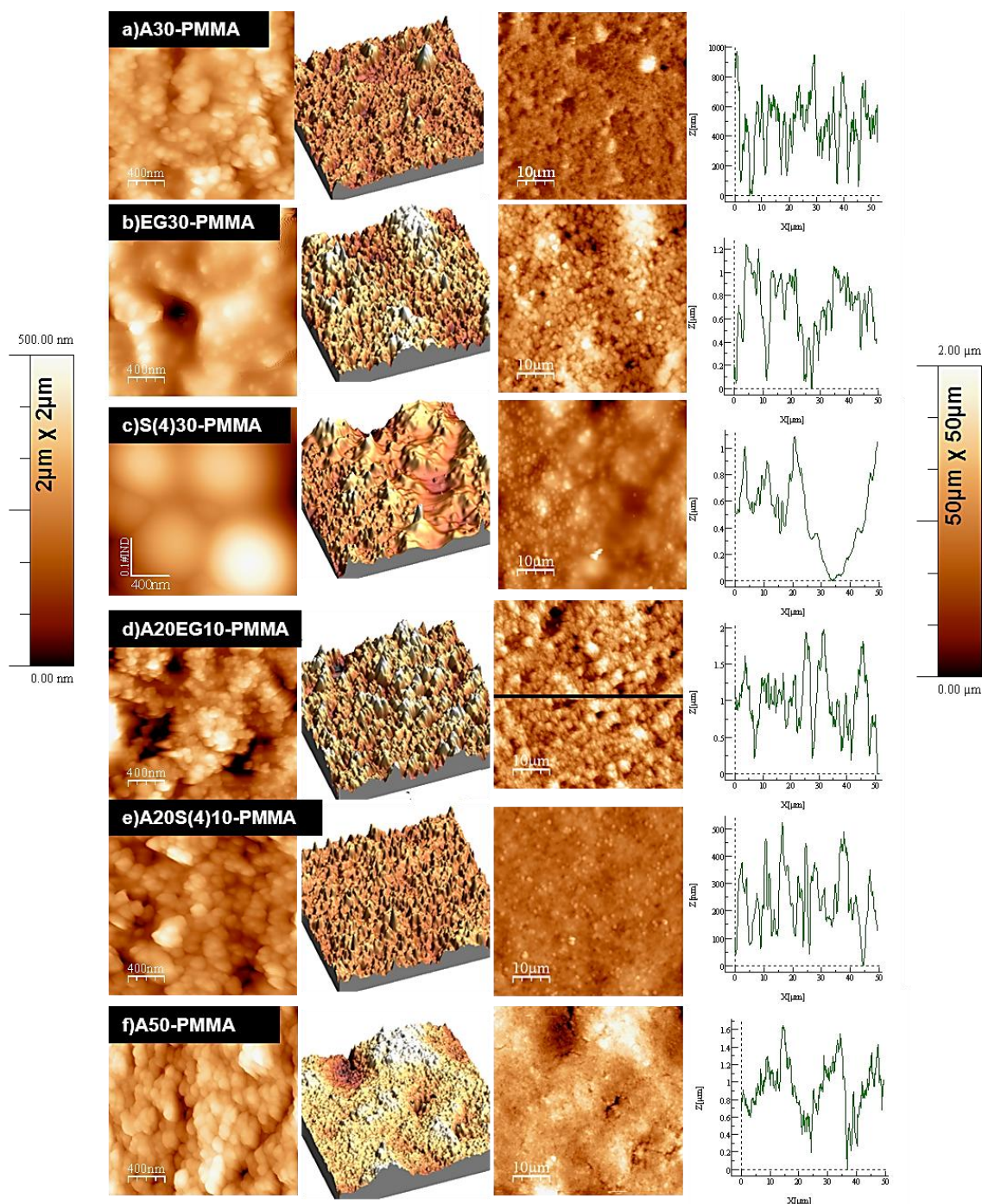


Figure IV-1: 2D AFM images at $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ and 2D and 3D AFM images, and cross-sections at $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ of a) A30-PMMA, b) EG30-PMMA, c) S(4)30-PMMA, d) A20EG10-PMMA, e) A20S(4)10-PMMA, and f) A50-PMMA. The scale of 2D images is shown on left at $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ and on right at $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$.

Tanto la Tabla IV-2 como la Figura IV-1 revelan que la rugosidad que aportan las partículas de sílice introducidas en la matriz juega un papel fundamental en la mojabilidad superficial. Cuando se introducen un 30% en peso de partículas de un solo tamaño, θ_w aumenta más cuanto menor es el tamaño de partícula.

En las imágenes de AFM en $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de la Figura IV-1 se observa que la topografía de EG30-PMMA y S(4)30-PMMA está suavizada como consecuencia de que el polímero se localiza en la superficie, cubriendo las partículas. Así, cuando la gota de agua toma contacto con estas superficies percibe el bajo carácter hidrófobo del PMMA y como consecuencia el θ_w no aumenta mucho con respecto al PMMA puro. Además, hay que tener en cuenta que aunque la proporción en peso es igual en todos los casos, el número de partículas (o volumen aparente) es mayor en A30-PMMA, comparando las muestras de la Tabla IV-2.

Si la proporción de partículas de A200 en el recubrimiento compuesto se incrementa hasta un 50% en peso, la hidrofobia del material aumenta hasta obtener valores de θ_w por encima de 140° , considerándose esta superficie como ultrahidrófoba. En este caso, se aprecia un importante incremento en la rugosidad superficial. A pesar de lograr una mejora en la hidrofobicidad del material, este es frágil y no forma una película continua como consecuencia del alto porcentaje de polímero interfacial.

Por otro lado, para el mismo porcentaje en peso, la combinación de partículas de distinto tamaño resulta en un aumento de θ_w . Muestras con mayor contenido en A200, alcanzan θ_w superiores que en A30-PMMA. En A20EG10-PMMA se encuentran los valores más altos de θ_w y también de R_q50 . La adición de una pequeña pero adecuada proporción de partículas mayores que A200 incrementa la rugosidad y por tanto mejora la hidrofobia del recubrimiento, aunque no existe una correlación clara entre la mojabilidad y la rugosidad.

Todas las muestras obtenidas a partir de mezclas al 30% en peso de partículas formaron recubrimientos continuos y estables mecánicamente.

La Figura IV-2 muestra micrografías de SEM para algunas de las muestras anteriores. Parece claro que es necesario un elevado número de partículas para evitar la formación de dominios rugosos y dominios lisos es decir, que la rugosidad se distribuya homogéneamente en la superficie hasta la nanoescala. Esto ocurre en A30-PMMA (Figura IV-2a) y claramente no ocurre en S(4)30-PMMA (Figura IV-2c) y tampoco en S(2)30-PMMA. Sin embargo, el número de partículas debe mantenerse suficientemente bajo como para que una fracción de PMMA no sea interfacial y de lugar a una matriz continua que confiera buenas propiedades mecánicas al recubrimiento. En la muestra A50-PMMA, el número de partículas es excesivo y da lugar a la aparición de microgrietas (ver Figura IV-2d).

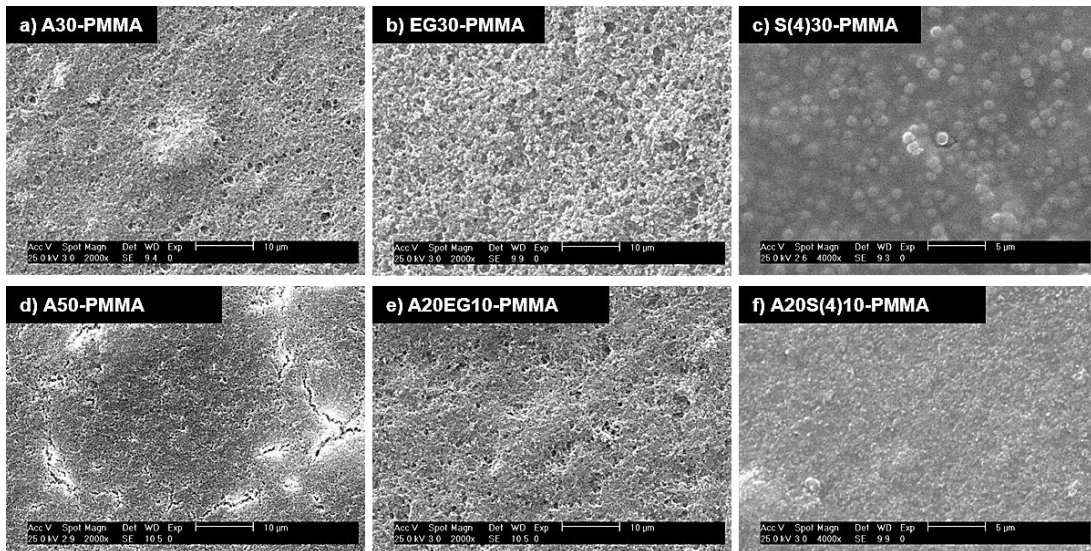


Figure IV-2: SEM micrographs of a) A30-PMMA, b) EG30-PMMA, c) S(4)30-PMMA. d) A50-PMMA, e) A20EG10-PMMA, and f) A20S(4)10-PMMA.

En la Figura IV-3 se ha representado el θ_w frente a S_{int} para los recubrimientos que aparecen en la Tabla IV-2. Al aumentar la superficie de sílice interfacial teórica por gramo de micro/nano compuesto, la hidrofobia superficial aumenta. Esta tendencia esta relacionada con el tamaño y el número de partículas presentes en la matriz.

En la gráfica hay dos puntos que se alejan de esta correlación, A30-PMMA y A20EG10-PMMA. Aunque en ambos casos, la rugosidad se distribuye homogéneamente en el caso de A30-PMMA es necesaria la introducción de una segunda escala de rugosidad. El hecho de que A20EG10-PMMA tenga mayor θ_w se puede atribuir a un mayor valor de Rq_{50} comparado con el resto de muestras similares.

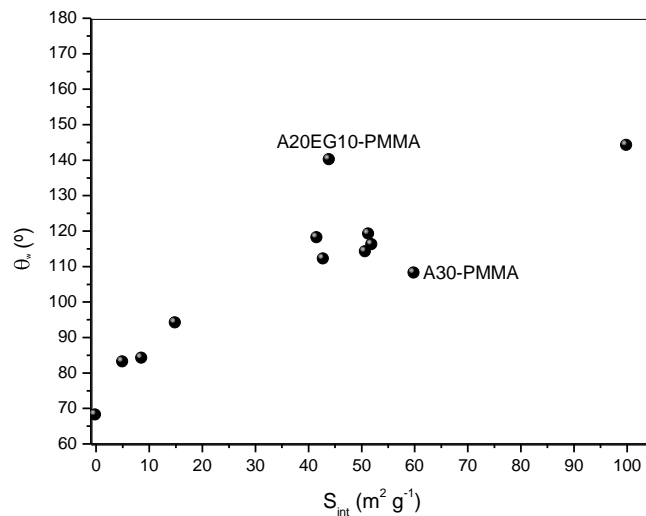


Figure IV-3: θ_w as a function of S_{int} in the coatings of Table IV-2.

A modo de conclusión, se ha confirmado que mediante la variación del contenido de partículas de sílice sin modificar de diferentes tamaños en la mezcla se puede modular la hidrofobia superficial, pero en ningún caso se llega a conseguir superficies superhidrófobas.

3. Recubrimientos superhidrófobos a partir de PMMA y organosílices

3.1. Recubrimientos poliméricos a partir de PMMA y organosílices blandas

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado anterior dedicado a la sílice sin modificar, se llevaron a cabo mezclas de PMMA con las organosílices preparadas en el Capítulo I. Inicialmente, se comenzó introduciendo un 30% en peso de partículas modificadas en la matriz de PMMA. Sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados de mojabilidad. Como ejemplo, la mezcla de PMMA con C^{57}_{H1} exhibió un θ_w ligeramente inferior a 100° . Por analogía al caso de las partículas sin modificar, los agregados son de mayor tamaño y es necesario añadir mayor proporción de partículas para evitar la formación de dominios heterogéneos en el recubrimiento. Por ello, el siguiente paso consistió en incrementar la proporción de sílice modificada en la mezcla hasta un 50% en peso. Los recubrimientos preparados con mayores proporciones de sílice modificada son en general superhidrófobos aunque no necesariamente transparentes y mecánicamente estables, como se verá a lo largo de este apartado.

Para referirse a los recubrimientos compuestos por PMMA y organosílices se empleará la misma nomenclatura que para las correspondientes organosílices seguida de la proporción de estas en la mezcla. Por ejemplo, el recubrimiento polimérico P^7_{H1-t} -50-PMMA se ha obtenido a partir de un 50% en peso en la mezcla de la organosílice P^7_{H1-t} .

3.1.1. Efecto de la modificación superficial de partículas de A200 en la hidrofobia

Para comprobar el efecto de la modificación superficial de las partículas de A200 en la hidrofobia del recubrimiento se preparó la muestra P^7_{H1-t} -50-PMMA. En la Tabla IV-3 se resume la caracterización superficial mediante AFM y Microscopia Confocal y la mojabilidad de esta muestra y por comparación de A50-PMMA y P^7_{H1-t} .

Table IV-3: Surface properties of coatings: A50-PMMA, P⁷_{H1-t}-50-PMMA, and P⁷_{H1-t}.

Sample	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
A50-PMMA	144±1	--	1.99	1.17	269	43	✗
P ⁷ _{H1-t} -50-PMMA	157±3	10±1	0.489	0.486	166	49.5	✓
P ⁷ _{H1-t}	163±2	11±2	0.056	0.019	77	23	✓

Se observa que a pesar de tener la misma proporción en peso de partículas la topografía (en términos de Rq50) es más suave para P⁷_{H1-t}-50-PMMA que para A50-PMMA. Sin embargo el θ_w es superior para P⁷_{H1-t}-50-PMMA y su histéresis es cercana a 10°.

En la Figura IV-4 se muestran las imágenes de AFM (50 μm × 50 μm) y SEM de A50-PMMA y P⁷_{H1-t}-50-PMMA así como, fotografías de los recubrimientos en las que se ha depositado una gota de agua tintada con azul de bromotimol.

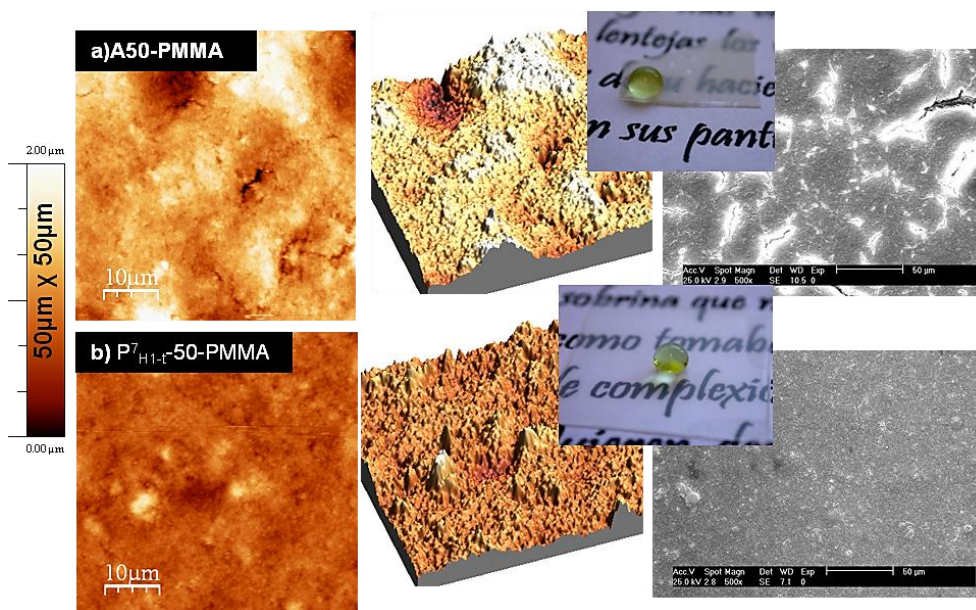


Figure IV-4 2D and 3D AFM images at 50 μm × 50 μm, SEM micrographs, and pictures showing hydrophobicity of the coatings a) A50-PMMA and b) P⁷_{H1-t}-50-PMMA.

No sólo aumenta la hidrofobia del recubrimiento al emplear P⁷_{H1-t} en la matriz de PMMA en lugar de A200, sino que también son superiores las propiedades mecánicas y la transparencia del recubrimiento P⁷_{H1-t}-50-PMMA. Así lo muestran las imágenes de SEM y las fotografías tomadas en ambos recubrimientos que aparecen en la

Figura IV-4. En A50-PMMA, la proporción de polímero no interfacial no es suficiente como para formar una película continua y por ello aparecen microgrietas superficiales; además la rugosidad superficial en la escala macro/micro más elevada que en P^7_{H1-t} -50-PMMA hace que su transparencia sea menor. Estos resultados demuestran que una adecuada modificación química de la superficie del A200 es un opción interesante a la hora de desarrollar materiales de base polimérica que presenten simultáneamente superhidrofobia, transparencia y un comportamiento mecánico de tipo polimérico.

Por otro lado, se observa que las propiedades superhidrófobas de P^7_{H1-t} -50-PMMA no son muy diferentes a las de P^7_{H1-t} . Este resultado es sorprendente teniendo en cuenta que en el nanocompuesto hay un 50% de un componente con bajo carácter hidrófobo como es el PMMA y que además está formando una película continua alrededor de los agregados de organosílice. No obstante, se aprecia un considerable incremento en la rugosidad, Rq_{50} , desde 77 nm (P^7_{H1-t}) a 166 nm (P^7_{H1-t} -50-PMMA) siendo este, muy probablemente el responsable de conservar dichas propiedades de hidrofobia.

La obtención de un recubrimiento superhidrófobo, transparente y mecánicamente estable requiere unas condiciones experimentales muy específicas cuya identificación ha sido muy laboriosa. Estas condiciones se describen en el siguiente apartado.

3.1.2. Optimización del procedimiento experimental

La optimización del procedimiento experimental incluye el estudio del modo y tiempo de agitación, la proporción de partículas en la mezcla y el tipo de organosílice, entre otras variables. Para analizar cómo afectan estas condiciones a la calidad del recubrimiento final se han llevado a cabo ensayos manteniendo todas las condiciones constantes excepto la estudiada. En estos ensayos se han empleado diferentes tipos de organosílices *blandas*.

Mediante la adecuada elección de las condiciones experimentales se pueden controlar los tres aspectos básicos en estos recubrimientos: i) el control del tamaño de los agregados, que afecta a la transparencia, superhidrofobia y estabilidad mecánica ii) evitar la formación de dominios heterogéneos definidos en la escala micrométrica, que afecta a la transparencia, y superhidrofobia y iii) disponibilidad de suficiente PMMA como para formar una matriz polimérica continua, lo que asegura unas adecuadas propiedades mecánicas.

3.1.2.1. *Tiempo de agitación*

Para comprobar cómo afecta al recubrimiento el tiempo de agitación de la dispersión se han llevado a cabo tres experimentos variando únicamente el tiempo de agitación magnética. Los tiempos de agitación seleccionados son 2, 24 y 48 horas. La Tabla IV-4 muestra las propiedades superficiales para los recubrimientos obtenidos a partir de dichos experimentos. Las Figuras IV-5 y IV-6 muestran imágenes de AFM y SEM que permiten estudiar la morfología y la continuidad del recubrimiento.

Table IV-4: Stirring time and surface properties of some of the coatings.

Sample	Stirring time (h)	θ_w (°)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
P^7_{H1-t} -50-PMMA-2	2	120 \pm 10	--	--	234	36	✗
P^7_{H1-t} -50-PMMA-3	24	142 \pm 5	--	--	185	37	✓
$P^{57}_{H2-S-IPA}$ -50-PMMA	24	136 \pm 4	0.369	0.479	300	28	✓
$P^{57}_{H2-S-IPA}$ -50-PMMA-2	48	117 \pm 10	0.313	0.278	224	32	✓

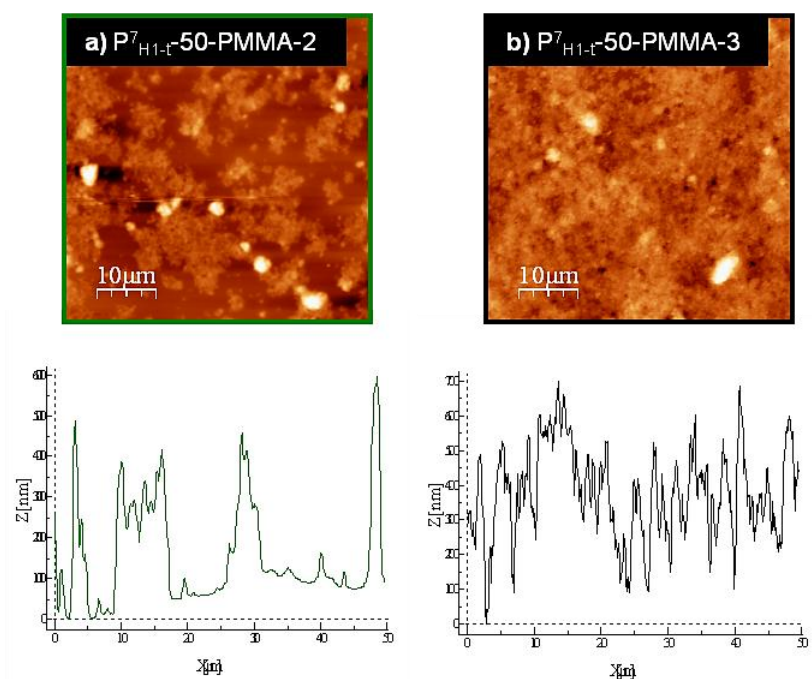


Figure IV-5: AFM images and cross-sections at 50 μm \times 50 μm of P^7_{H1-t} -50-PMMA a) 2 hours of stirring and b) 24 hours of stirring before the coating is prepared.

En una primera prueba la mezcla P_{H1-t}^{57} -50-PMMA-2 se agitó durante 2 horas y seguidamente se preparó un recubrimiento. Esta misma mezcla se agitó 24 horas tras lo cual, se preparó otro recubrimiento. En la Figura IV-5 aparecen las imágenes de AFM y los perfiles topográficos en $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ de estos dos recubrimientos.

Se ha comprobado que el recubrimiento que se obtiene tras una agitación de 2 horas no es continuo, incluso se puede observar en una escala nanométrica (Figura IV-5). Esto hace que el θ_w sea bajo. Este resultado se debe a que la dispersión necesita un tiempo mínimo para ser homogénea en la escala microscópica.

En otro experimento se agitó $P_{H2-S-IPA}^{57}$ -50-PMMA durante 48 horas. En la Figura IV-6 se muestran las imágenes de SEM y de ángulos de contacto de agua. Los valores de θ_w para estos dos experimentos aparecen en la Tabla IV-4. Ambos recubrimientos son continuos sin embargo, el prolongar la agitación hasta 48 horas destruye los mayores agregados de organosílice provocando una disminución de la rugosidad en escalas mayores, Rq_{1000} , Rq_{260} e incluso Rq_{50} , lo que hace que el θ_w sea más bajo.

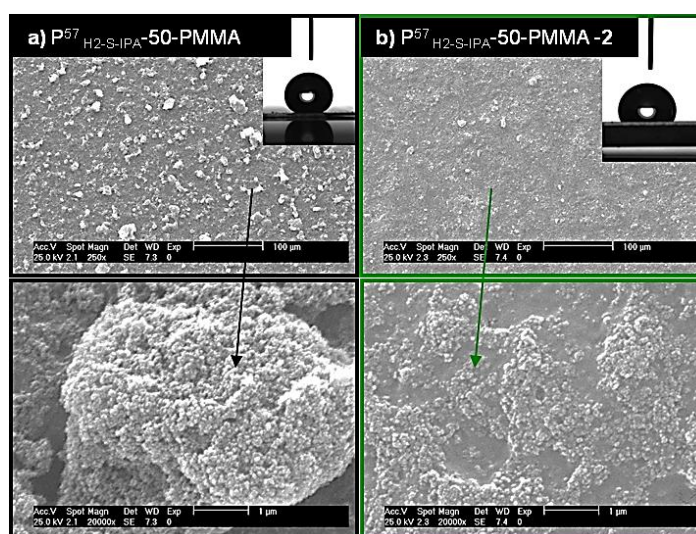


Figure IV-6: SEM images of $P_{H2-S-IPA}^{57}$ -50-PMMA a) 24 hours of stirring and b) 48 hours of stirring. Inset images (up and right) visualize the water contact angle of the coating.

Como puede observarse en la Tabla IV-4 la pérdida de esos agregados produce una disminución de Rq , especialmente de Rq_{260} , lo que afecta negativamente a la hidrofobia final de la superficie.

Estos resultados indican que para conseguir un recubrimiento continuo a la vez que se incrementa su hidrofobia es preciso emplear un tiempo de agitación suficiente pero no demasiado largo, que se ha fijado en 24 horas.

3.1.2.2. Modo de agitación

Además del tiempo de agitación, se ha estudiado la influencia del modo de agitación empleado para preparar la mezclas. La Tabla IV-5 resume las propiedades superficiales de los dos recubrimientos obtenidos a partir de C^{23}_{H1-t} -50-PMMA. Esta mezcla se agitó magnéticamente durante 24 horas y por otro lado mecánicamente a 10000 rpm durante 20 minutos empleando un mezclador de alta cizalla y un baño de hielo.

Table IV-5: Type of stirring and surface properties of some of the coatings.

Sample	Type of stirring	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
C^{23}_{H1-t} -50-PMMA	Magnetic	160±0	13±5	0.638	0.710	326	37	✓
C^{23}_{H1-t} -50-PMMA-2	Mechanical	99±7	17±2	--	0.432	225	28	✓

Al emplear alta cizalla, el θ_w disminuye considerablemente. La Figura IV-7 presenta imágenes de Microscopia Confocal y AFM para los recubrimientos de la Tabla IV-5.

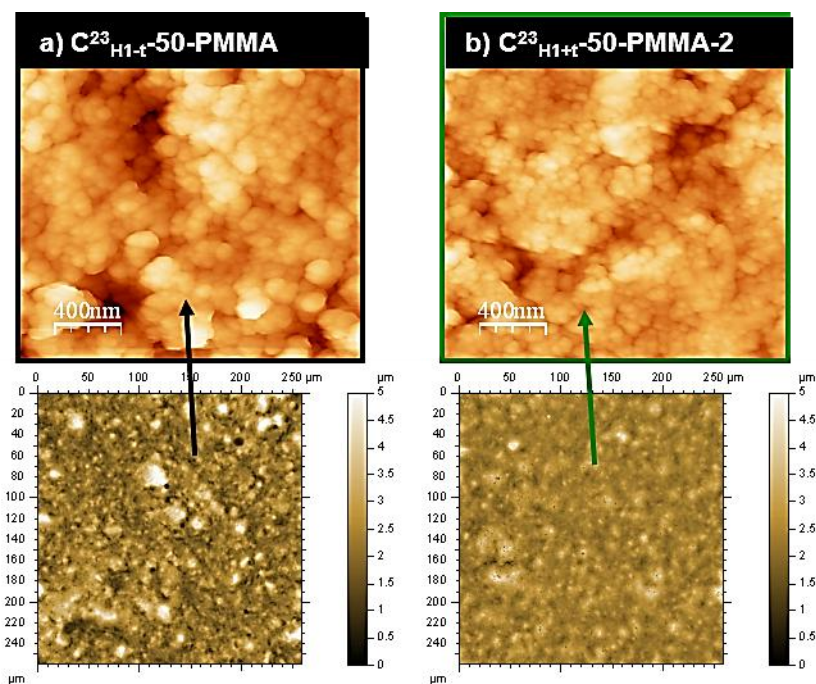


Figure IV-7: AFM images (2 μm × 2 μm) and Confocal micrographs (260 μm × 260 μm) of a) C^{23}_{H1-t} -50-PMMA and b) C^{23}_{H1-t} -50-PMMA-2.

Las imágenes muestran que al usar alta cizalla se reduce el tamaño de los agregados de organosilíce convirtiéndolos en entidades más pequeñas. Como consecuencia, se observa una disminución de la rugosidad en todas las escalas y su θ_w disminuye. Sin embargo, como es de suponer, la transparencia de los recubrimientos preparados por agitación mecánica aumenta.

Por lo tanto, se puede concluir que la obtención de una topografía adecuada y por consiguiente elevados ángulos de contacto se consigue mediante una agitación moderada.

3.1.2.3. Viscosidad de la mezcla

La viscosidad de la mezcla es también un factor decisivo. Se aprecian cambios en la calidad y propiedades del recubrimiento cuando este se prepara a partir de mezclas más o menos viscosas mediante spin-coating. Se ha considerado como muestras viscosas aquellas cuyo porcentaje en peso de tolueno es menor de un 25%. Como ejemplo, se han obtenido recubrimientos de P^7_{H1-t} -60-PMMA desde suspensiones con porcentajes en peso de tolueno de 99, y 25% respectivamente. La Tabla IV-6 muestra las propiedades superficiales de dichos recubrimientos.

Table IV-6: Weight percentage of toluene (wt%) and surface properties of some of the coatings.

Sample	wt% Toluene	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	CFA
P^7_{H1-t} -60-PMMA-2	99	120±10	21±4	*
P^7_{H1-t} -60-PMMA	25	162±2	6±2	✓

Al aumentar la viscosidad es decir, al disminuir el porcentaje en peso de tolueno en la mezcla, el ángulo de contacto de agua aumenta y la histéresis disminuye considerablemente.

La Figura IV-8 muestra imágenes de SEM de P^7_{H1-t} -60-PMMA y P^7_{H1-t} -60-PMMA-2.

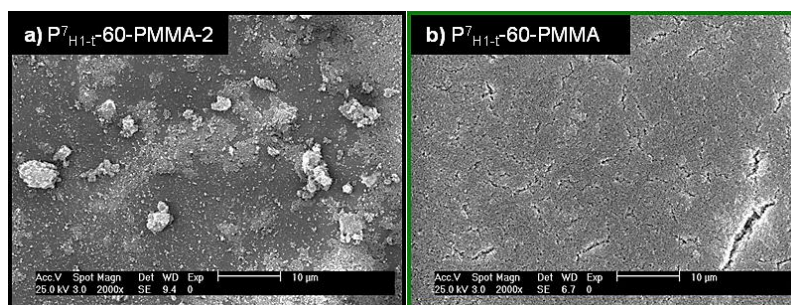


Figure IV-8: SEM micrographs of a) P^7_{H1-t} -60-PMMA-2 and b) P^7_{H1-t} -60-PMMA.

Si la proporción en peso de tolueno en la suspensión es elevada, en otras palabras, si la viscosidad es demasiado baja, los recubrimientos obtenidos muestran defectos debidos a la falta de continuidad y homogeneidad, lo que significa que el espesor no es constante. Incluso cuando el espesor es constante no son homogéneos en el sentido de que aparecen grandes dominios micrométricos constituidos únicamente por polímero libre y otros por grandes agregados de sílice. Estos defectos afectan negativamente al ángulo de contacto, histéresis y reproducibilidad de los recubrimientos y las medidas. Obviamente, estas deficiencias son mucho menos evidentes si el recubrimiento se prepara mediante spray-coating ya que la evaporación de tolueno es mas rápida, la viscosidad aumenta rápidamente y el espesor del recubrimiento es mayor. De esta manera se obtienen recubrimientos más reproducibles, continuos y homogéneos pero menos transparentes.

Para lograr superficies continuas y con buenas propiedades ópticas y de superhidrofobia es necesario preparar los recubrimientos a partir de suspensiones concentradas de organosílice/polímero con viscosidad adecuada.

3.1.2.4. Proporción de partículas con respecto al polímero. Tamaño de agregado y estructura superficial de la organosílice

Además de la concentración de sólidos en la suspensión también hay que tener en cuenta la proporción de las partículas respecto al PMMA. Como se dijo anteriormente, una proporción del 30% en peso de partículas no es, en las condiciones de trabajo utilizadas, suficiente para producir recubrimientos superhidrófobos, sino que es necesario una proporción mayor o igual al 50% en peso. Manteniendo las condiciones seleccionadas de los apartados anteriores; agitación magnética 24 horas y alrededor de un 25% en peso de tolueno en la mezcla, se han llevado a cabo una serie de experimentos en los que se ha variado el porcentaje en peso de la organosílice desde un 50 hasta un 70%. La Tabla IV-7 resume la caracterización superficial de la serie de muestras preparadas con varios tipos de organosílice *blanda* que poseen distintos tamaños de agregado. Por ello el $Z_{average}$ de cada una de ellas, en etanol se ha incluido en esta tabla. Aunque el tamaño del agregado en tolueno no es el mismo que en etanol, el $Z_{average}$ puede proporcionar información sobre la posible aparición de aglomerados debido al enmarañamiento de las cadenas de PDMS. Asimismo se ha evaluado la capacidad de formación de una película continua en el recubrimiento. Las organosílices se han elegido en función del tamaño y la hidrofobia. En un principio se consideró que las organosílices óptimas serian aquellas con $Z_{average}$ entre 200 y 500

nm. Se seleccionó un ejemplo de cada tamaño para ver su influencia en la mojabilidad del recubrimiento con el polímero.

Table IV-7: Surface properties of the coatings from PMMA with different types and weights percentage of organosilicas.

Sample	$Z_{\text{average ETH}}$ (nm)	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
P^7_{H1-t} -50-PMMA	178±1	157±3	10±1	0.489	0.486	166	49.5	✓
P^7_{H1-t} -60-PMMA	178±1	162±2	6±2	--	--	165	25.8	✓
P^7_{H1-t} -70-PMMA	178±1	166±4	5±4	1.29	2.33	217	24.7	✗
C^{23}_{H1-t} -50-PMMA	481±21	160±0	13±5	0.638	0.710	326	37	✓
C^{57}_{H2} -50-PMMA	1190	122±6	16±5	1.97	2.25	326	28.3	✓
C^{57}_{H2} -70-PMMA	1190	161±2	5±3	0.732	0.91	377	26.0	✓
$C^{23}_{H3-S-IPA}$ -50-PMMA	470±44	95±11	15±9	0.501	0.555	239	28.1	✓
$C^{23}_{H3-S-IPA}$ -70-PMMA	470±44	165±2	2±1	0.637	0.917	373	39.1	✓
$P^{57}_{H2^*S-IPA}$ -50-PMMA	329±4	136±4	10±4	0.369	0.479	300	27.5	✓

Como se observa en la Tabla IV-7, un aumento de la proporción de partículas modificadas en la mezcla lleva consigo un aumento en las propiedades hidrófobas del recubrimiento llegando a alcanzar la superhidrofobia. No obstante, ningún recubrimiento logra un comportamiento *pearl bouncing droplet*.

En función del tamaño del agregado, se encuentran diferencias significativas en las propiedades superficiales de los recubrimientos. El aumento de la hidrofobia con la proporción de sílice es más acusado cuanto mayor es el tamaño del agregado. Para el mismo porcentaje en peso, se obtienen menores valores de θ_w en recubrimientos obtenidos a partir de organosílices de mayores valores de Z_{average} . Un ejemplo de ello se muestra en la Figura IV-9 donde se presentan las imágenes de SEM de la superficie de los recubrimiento P^7_{H1-t} -50-PMMA y C^{57}_{H2} -50-PMMA. Las imágenes de la superficie con menor magnificación ponen de manifiesto la aparición de grandes agregados o aglomerados de partículas en C^{57}_{H2} -50-PMMA mientras que en las imágenes magnificadas se observan fracciones de PMMA libre en esta muestra. Esta

formación de dominios heterogéneos en el orden de las micras hace que el θ_w disminuya y la $\Delta\theta$ aumente.

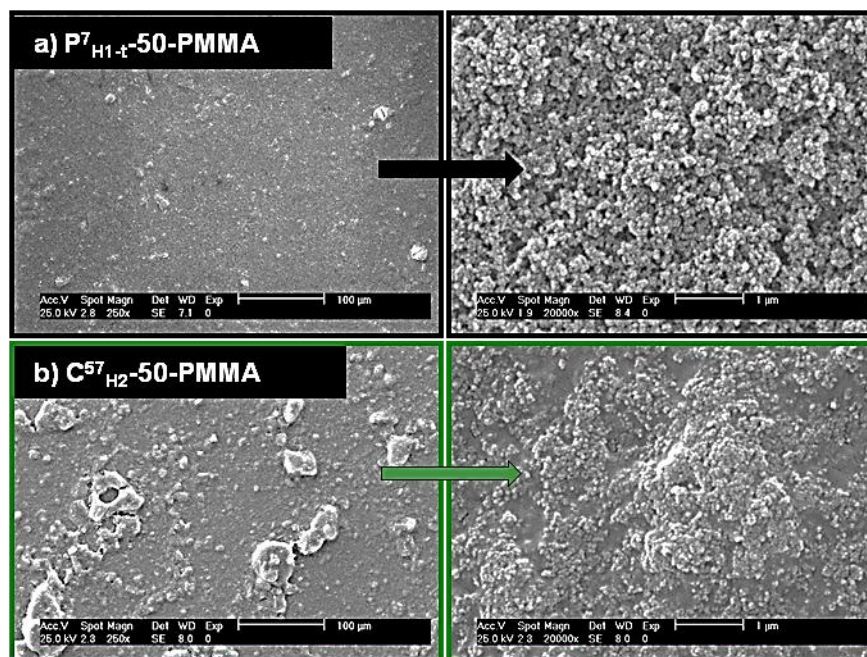


Figure IV-9: SEM images of a) P^7_{H1-t} -50-PMMA and b) C^{57}_{H2} -50-PMMA.

Los aglomerados de mayores tamaños se corresponden con sílices modificadas con cadenas de una longitud tal que permiten la formación de enmarañamientos. Por ello, al aumentar el tamaño de agregado la homogeneización de la mezcla en tolueno es más complicada. Además, hay que tener en cuenta que a medida que el tamaño del aglomerado aumenta, para el mismo porcentaje en peso se introduce un menor número de aglomerados. Todos estos hechos contribuyen a la formación de dominios de PMMA y por otro lado aglomerados de organosílice, lo que hace que la superficie sea heterogénea y el θ_w sea bajo.

Además en la formación de una superficie homogénea en la escala microscópica intervienen otros factores no tan evidentes. Por ejemplo, si se mantiene el tamaño de partícula así como el porcentaje en peso pero, se varía la estructura superficial de la organosílice, se observan diferencias importantes en los valores de ángulo de contacto e histéresis. Un ejemplo de ello aparece en la Figura IV-10 donde se muestran micrografías de SEM de C^{23}_{H1-t} -50-PMMA y $C^{23}_{H3-S-IPA}$ -50-PMMA. Se detectan fracciones libres de polímero en $C^{23}_{H3-S-IPA}$ -50-PMMA y de nuevo una disminución importante en el θ_w (ver Tabla IV-7).

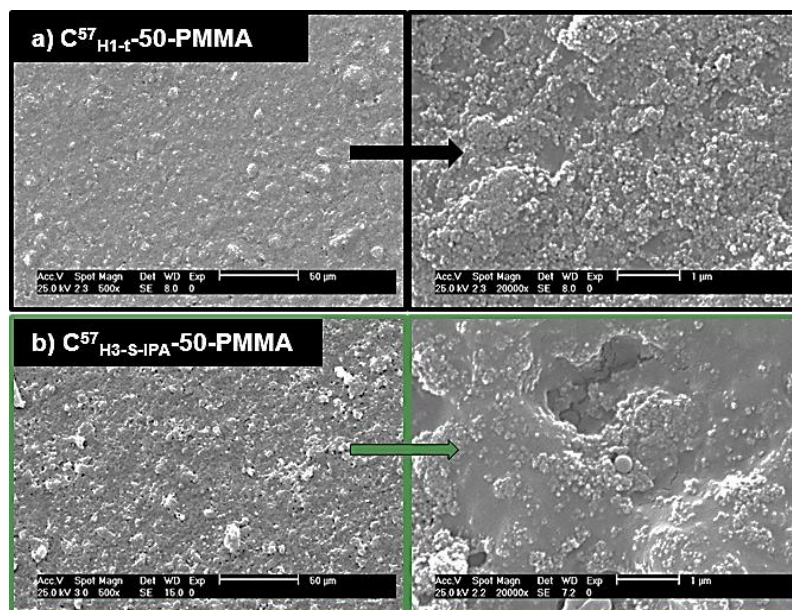


Figure IV-10: SEM images of the coatings a) C^{23}_{H1-t} -50-PMMA and b) $C^{23}_{H3-S-IPA}$ -50-PMMA.

La diferencia entre estas dos organosilices reside en la disposición de las cadenas de PDMS sobre la superficie de las partículas, debido a que se ha partido de sílices de grado de hidratación bien diferente. Aunque se han modificado mediante el mismo método (quimisorción) y sus OM% son similares (OM% \sim 17%), la estructura del recubrimiento es bien diferente. La Figura IV-11 presenta los espectros de RMN de ^{29}Si de estas dos organosilices. En la región D se observa que el pico a -22 ppm está muy definido en $C^{23}_{H3-S-IPA}$ mientras que para C^{23}_{H1-t} la señal en esta región se encuentra desplazada hacia mayores ppm. La relación de intensidades I_{Q3}/I_{Q4} es menor en $C^{23}_{H3-S-IPA}$.

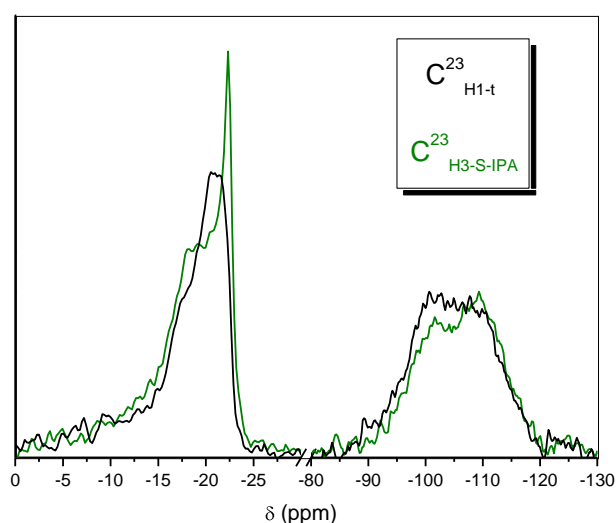


Figure IV-11: ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of the organosilicas C^{23}_{H1-t} and $C^{23}_{H3-S-IPA}$.

Estos resultados indican que en la organosílice $C^{23}_{H3-S-IPA}$ las cadenas de PDMS tienden a estar extendidas y perpendiculares a la superficie de la sílice en una situación similar a su forma “libre” (elevada movilidad) mientras que, para C^{23}_{H1-t} la movilidad de las cadenas está más restringida. La posición extendida de las cadenas en $C^{23}_{H3-S-IPA}$ puede causar en tolueno una tendencia mayor al enmarañamiento de las cadenas y como consecuencia los aglomerados que se obtienen son más grandes (*polymer-bridges*). Este hecho lleva consigo la formación de dominios heterogéneos en el recubrimiento con el polímero. En la imagen magnificada de la Figura IV-10b se observa la heterogeneidad superficial, con la presencia de dominios de polímero no interfacial, lo que provoca una disminución del θ_w .

3.1.2.5. *Disolvente*

En el Capítulo II se demostró que el disolvente empleado para preparar la suspensión de la organosílice es fundamental en el control del tamaño del agregado. La preparación de las muestras descritas se ha llevado a cabo en tolueno ya que es un buen dispersante de las organosílices y además el PMMA es soluble en él. Sin embargo, no es posible medir el tamaño de las partículas modificadas en tolueno debido a la formación del gel de organosílice en dicho disolvente. Dependiendo de la estructura superficial de la partícula, este disolvente puede no ser adecuado para preparar superficies hidrófobas como se ha demostrado en el apartado anterior. Por ello, se consideró cambiar el tolueno por un disolvente en el que la organosílice se disperse bien pero no forme la red 3D y en el que el PMMA sea también soluble. La gama de disolventes comunes que puedan cumplir estos requisitos no es muy amplia, entre los posibles candidatos se eligió la acetona (ACE). Se comprobó que los tamaños de partícula eran medibles por DLS y adecuados para conseguir hidrofobia. Se realizó un ensayo con la organosílice $P^{57}_{H2-S-IPA}$. En la Tabla IV-8 se muestran los ángulos de contacto e histéresis de dos recubrimientos poliméricos preparados a partir de esta organosílice en tolueno y acetona. El $Z_{average}$ de esta organosílice en ETH y ACE se han incluido en la tabla.

Table IV-8: Wettability of the coating $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA}$ prepared from toluene and acetone dispersions.

Sample	$Z_{average\ ETH}$ (nm)	$Z_{average\ ACE}$ (nm)	Solvent	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	CFA
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA}$	329±4	280±6	Toluene	136±4	10±4	✓
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-3}$			Acetone	102±1	>10	✓

Sorprendentemente, tras preparar los recubrimientos a partir de la dispersión en acetona mediante spin-coating, el ángulo de contacto del agua fue solo ligeramente superior a 100°. Se tomaron imágenes de SEM para dicha muestra y se compararon con el recubrimiento obtenido para la misma mezcla en tolueno. Estas micrografías de SEM se recogen en la Figura IV-12.

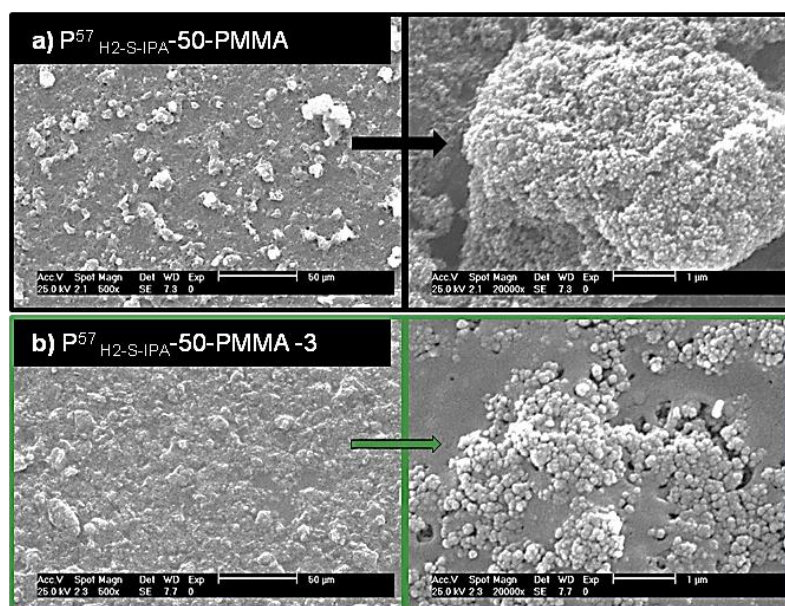


Figure IV-12: SEM images of a) $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA}$ from toluene dispersion and b) from acetone dispersion, $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-3}$.

Como se observa en la imagen de la derecha, el PMMA se localiza en la superficie del recubrimiento cuando este se prepara en acetona mediante spin-coating ($P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-3}$). La imagen de la Figura IV-12b recuerda al caso de la muestra S(4)30-PMMA detallada en el apartado 2 de este capítulo, donde se observaba un exceso de polímero no interfacial.

En una dispersión de acetona, la organosílice no forma una red tridimensional si no que los agregados se comportan como entidades discretas y por lo tanto, el PMMA no puede acceder al interior de estos. En cierta manera es como si en acetona

la organosílice se comportara como una partícula *dura* en el sentido de que es impenetrable. Como consecuencia se crean dominios heterogéneos en el orden de las micras que son la causa del bajo valor del θ_w . Esto demuestra que a pesar de que pueda haber alternativas al tolueno, este se presenta como un disolvente con características idóneas para la preparación de recubrimientos hidrófobos a partir de este tipo de partículas y PMMA.

3.1.2.6. Método de preparación del recubrimiento. Spin-coating vs Spray-coating

Además de por spin-coating, algunos de los recubrimientos se prepararon también mediante spray-coating para la comparación de las dos técnicas. Como ya se ha discutido con anterioridad, el espesor obtenido mediante spray-coating es mayor que por spin-coating y por lo tanto, la transparencia se ve afectada negativamente. Sin embargo, empleando la técnica de spray-coating, se amplía la aplicabilidad del procedimiento, pudiendo recubrir superficies de cualquier dimensión y forma.

En la Tabla IV-9 se presentan los valores del θ_w y Rq1000 para algunas muestras preparadas mediante spin-coating y spray-coating.

Table IV-9: Surface properties of the coatings prepared by spin-coating and spray-coating.

Sample	Solvent	Deposition Method	$Z_{\text{average ETH}}$ (nm)	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (μm)
P⁷_{H1-t}-50-PMMA	Toluene	Spin-coating	178±1	157±3	10±1	0.489
C²³_{H3-S-IPA}-70-PMMA	Toluene	Spin-coating	470±44	165±2	2±1	0.637
P⁵⁷_{H2-S-IPA}-50-PMMA	Toluene	Spin-coating	329±4	136±4	10±4	0.369
C⁵⁷_{H2}-70-PMMA	Toluene	Spin-coating	1190	161±2	5±3	0.732
P⁷_{H1-t}-50-PMMA-4	Toluene	Spray-coating	178±1	157±4	18±3	1.42
C²³_{H3-S-IPA}-70-PMMA-2	Toluene	Spray-coating	470±44	163±2	3±1	4.19
P⁵⁷_{H2-S-IPA}-50-PMMA-4	Toluene	Spray-coating	329±4	142±2	9±4	1.26
P⁵⁷_{H2-S-IPA}-50-PMMA-5	Acetone	Spray-coating	329±4	161±3	2±1	4.94
C⁵⁷_{H2}-70-PMMA-2	Toluene	Spray-coating	1190	163±2	2±1	4.02

Los valores de Rq_{1000} obtenidos para las muestras de spray-coating son siempre mayores que los de spin-coating. Los θ_w se mantienen más o menos constantes o incluso aumentan mediante spray-coating ($P^{57}_{H2-S-IPA-50-PMMA-5}$). En la Figura IV-13 se muestran micrográficas de SEM de la superficie y la sección de $P^7_{H1-t-50-PMMA-4}$ y de $C^{23}_{H3-S-IPA-70-PMMA-2}$ mediante spray-coating y $P^7_{H1-t-50-PMMA}$ mediante spin-coating.

Como muestran las imágenes de SEM, se localizan grandes aglomerados en superficie para las muestras preparadas mediante spray-coating. Además estos aglomerados suelen ser de mayor tamaño cuando el $Z_{average}$ de la organosílice aumenta.

El espesor medio del recubrimiento para muestras preparadas mediante spin-coating no supera la micra. Sin embargo en las muestras preparadas mediante spray-coating los espesores evaluados oscilan entre 1,5 y 4 μm dependiendo del número de aplicaciones sobre el soporte y del tamaño de la organosílice.

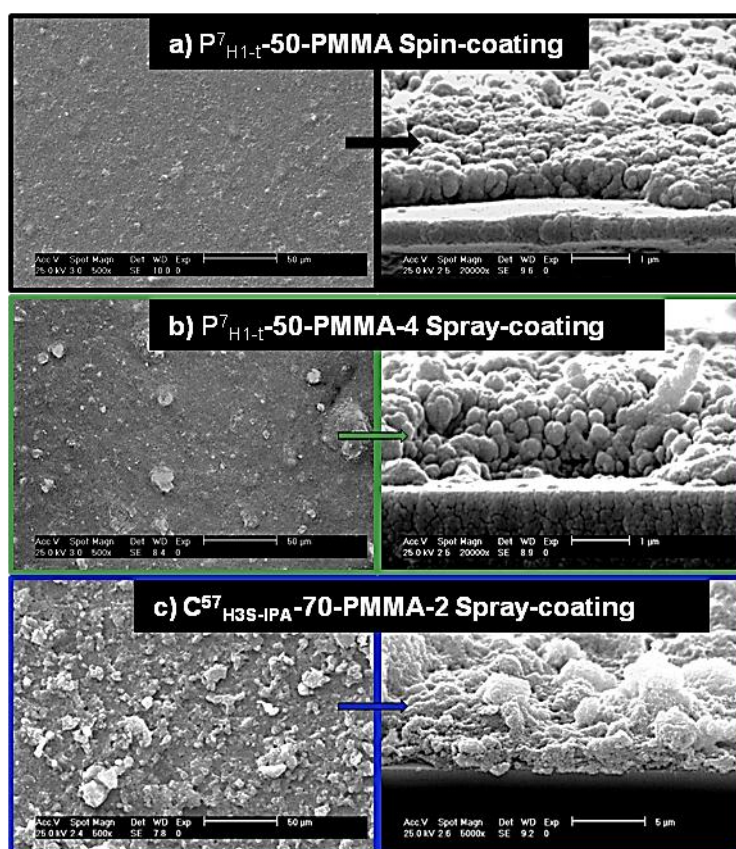


Figure IV-13: SEM images of $P^7_{H1-t-50-PMMA}$ prepared by a) spin-coating $P^7_{H1-t-50-PMMA}$, b) spray-coating $P^7_{H1-t-50-PMMA-4}$, and c) $C^{23}_{H3S-IPA-70-PMMA-2}$ by spray coating.

Por otro lado, la Tabla IV-8 se ha ampliado introduciendo los recubrimientos preparados mediante spray-coating para crear la Tabla IV-10 donde además, se han añadido los valores de Rq1000 para cada uno de ellos.

Table IV-10: Surface properties of coating $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA}$ prepared from toluene and acetone dispersions by spin-coating and spray-coating.

Sample	Solvent	Deposition Method	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq1000 (μm)
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA}$	Toluene	Spin-coating	136±4	10±4	0.369
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-3}$	Acetone	Spin-coating	102±1	>10	--
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-4}$	Toluene	Spray-coating	142±2	9±4	1.26
$P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-5}$	Acetone	Spray-coating	161±3	2±1	4.94

Esta tabla muestra un elevado valor de θ_w y una baja $\Delta\theta$ al llevar a cabo un recubrimiento mediante spray-coating de la organosílice $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-5}$ dispersada en acetona.

Para evaluar la superficie de esta muestra y compararla con el mismo recubrimiento preparado mediante spin-coating se han tomado micrografías de SEM de la superficie y el perfil de $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-3}$ y $P^{57}_{H_2S-IPA-50-PMMA-5}$ que aparecen en la Figura IV-14. A estas imágenes les acompaña la fotografía correspondiente del recubrimiento donde se ha depositado una gota de agua. Las imágenes de SEM muestran que para el recubrimiento mediante spray-coating los agregados de organosílice se localizan en superficie mientras que mediante spin-coating están “enterrados” en PMMA. Este hecho se puede atribuir a que la eliminación de la acetona mediante spray-coating es mucho más rápida que mediante spin-coating, elevando rápidamente la concentración de sólidos al llegar al soporte. Por lo tanto, parece que la acetona puede ser un disolvente alternativo para conseguir superficies superhidrófobas siempre y cuando se emplee spray-coating para preparar el recubrimiento. Por otro lado en la Figura IV-14 aparecen imágenes de estos recubrimientos donde se ha depositado una gota de agua teñida con azul de bromotimol. A pesar del empleo de técnicas diferentes, la transparencia es muy similar, quizá por que como ya se ha comentado, la organosílice $P^{57}_{H_2S-IPA}$ “actúa” como si fuese una partícula *dura* en acetona si el recubrimiento se lleva a cabo mediante spin-coating.

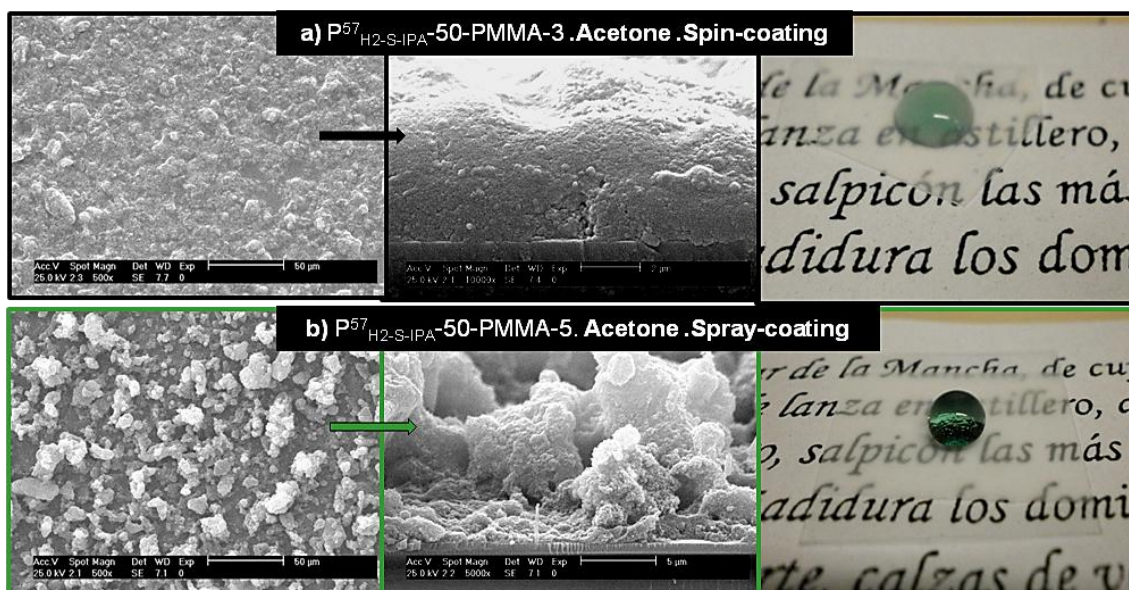


Figure IV-14: SEM micrographs (surface and section of the coating) and pictures showing the wetting properties of a) $P^{57}_{H_2-S-IPA-50-PMMA-3}$ and b) $P^{57}_{H_2-S-IPA-50-PMMA-5}$.

A modo de resumen, para obtener recubrimientos continuos, transparentes y superhidrófobos a partir de organosílices *blandas* mezcladas con polímero y desarrolladas en esta Tesis de debe de aplicar el siguiente protocolo:

- Tiempos de agitación de 24 horas que aseguren una buena dispersión sin poner en riesgo el tamaño del agregado.
- Cizalla de mezcla moderada. Agitación magnética en vez de mecánica de alta cizalla.
- Alrededor de un 25% en peso en contenido de tolueno en la mezcla (viscosidad elevada)
- Alrededor de un 50% en peso de organosílice con respecto al polímero si su tamaño de agregado es pequeño (menor que $\sim 450\text{nm}$) y sobre un 70% en peso de organosílices si su tamaño es elevado (mayor que $\sim 450\text{nm}$).

3.2. Recubrimientos poliméricos a partir de PMMA y organosílices duras

En el caso de las organosílices *duras* los recubrimientos se han preparado mediante spin-coating y empleando únicamente la organosílice ST2 descrita en el Capítulo III. Esta sílice se ha mezclado con PMMA en proporciones de 30 y 50% en peso obteniendo las muestras ST2-30-PMMA y ST2-50-PMMA. En la Tabla IV-11 se recoge el Z_{average} , θ_w y CFA para estas muestras.

Table IV-11: Wettability of the coatings from PMMA/*hard* organosilica.

Sample	Z _{average ETH} (nm)	θ_w (°)	CFA
S(4)30-PMMA	823±3	84±1	✓
ST2-30-PMMA	994	94±1	✓
ST2-50-PMMA	994	102±1	✓

El valor de θ_w para ST2-30-PMMA es ligeramente superior que para la muestra S(4)30-PMMA debido a que las primeras tienen la superficie nanotexturizada. Al igual que en casos anteriores, al aumentar la proporción en peso de las partículas en la mezcla, el θ_w aumenta. Aunque los recubrimientos poseen una buena estabilidad mecánica, no se alcanza una elevada hidrofobia. En la Figura IV-15 se muestran micrografías de SEM correspondientes a la muestra ST2-30-PMMA.

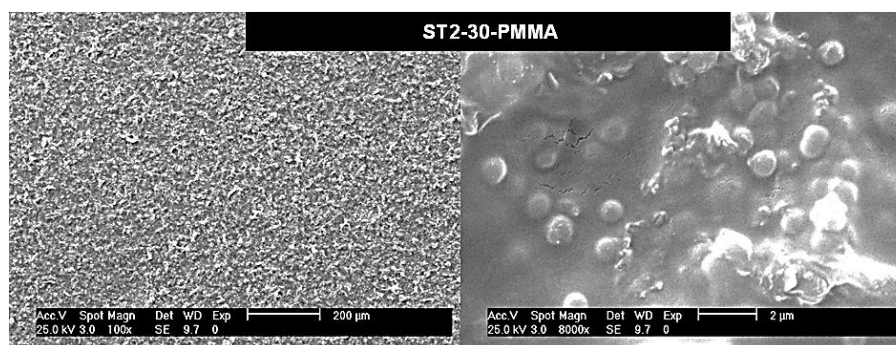


Figure IV-15: SEM images at two different magnification of ST2-30-PMMA.

En estas imágenes de SEM se observan dominios de polímero no interfacial que hacen que el θ_w sea tan bajo.

3.3. Propiedades ópticas y mecánicas de recubrimientos PMMA/organosílice

En la Figura IV-16 se presentan tres tiras de fotografías de recubrimientos compuestos basados en organosílices *blandas* preparados mediante spin-coating (Figura IV-16a y mediante spray-coating (Figura IV-16b) y basados en la organosílice *dura* ST2 (Figura IV-16c). En ellos se ha depositado una gota de agua teñida con azul de bromotimol. Si se compara P^7_{H1-t} con $P^7_{H1-t-50-PMMA}$, cuando se introducen las partículas modificadas en la matriz de PMMA la transparencia y el brillo disminuyen. Al aumentar la proporción de organosílice en la mezcla ($P^7_{H1-t-70-PMMA}$) la transparencia sigue

decaendo. Si el tamaño del agregado de la organosilice aumenta, este efecto se acentúa y es mayor aún cuando se usan partículas *duras*.

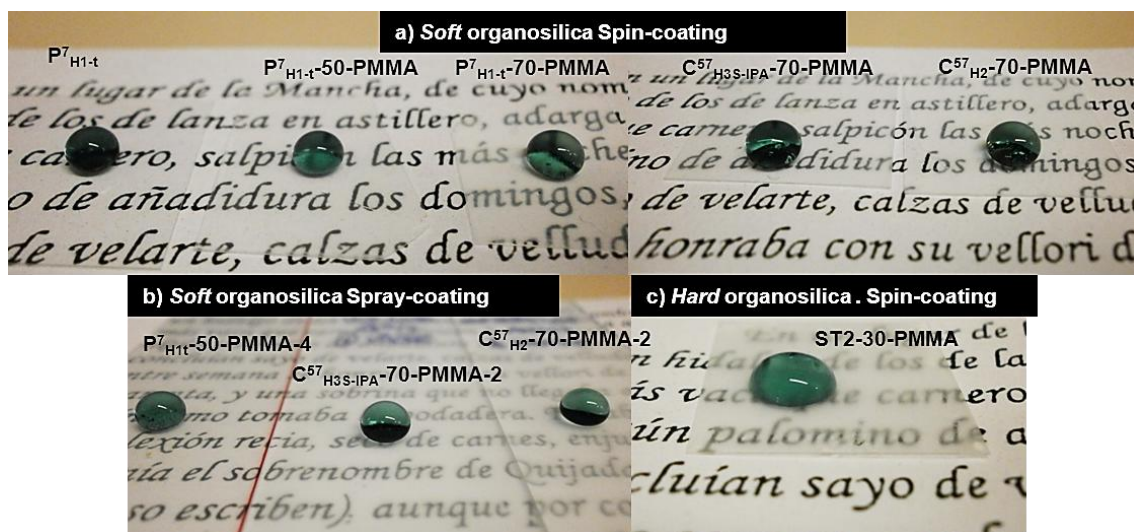


Figure IV-16: Pictures of a water drop deposited on coatings prepared from *soft* organosilicas by a) spin-coating, b) spray-coating, and c) from the *hard* organosilica ST2-30-PMMA by spin-coating.

Por lo general los recubrimientos preparados mediante spray-coating son menos transparentes que mediante spin-coating debido al espesor del recubrimiento.

Las propiedades mecánicas de algunos recubrimientos presentados en este capítulo se han evaluado mediante un test de rayado (scratching test). El test consiste en evaluar la resistencia al rayado de los recubrimientos utilizando el CSM Nano Scratch Tester (NST), cuyas especificaciones se describen en el Apéndice de Técnicas Instrumentales. Mediante un lápiz óptico terminado en una punta esférica se dibujan a velocidad constante rayas sobre el sustrato ya sea con una carga constante o progresiva. En este caso se ha empleado una carga progresiva desde 3 a 600 mN. Se ha determinado la carga normal a la que aparece la primera grieta o fallo en la película designada como LC1 y la carga normal a la que se produce la completa delaminación del recubrimiento o LC2 para tres muestras; PMMA, C^{23}_{H1-t} , y $C^{23}_{H1-t-50-PMMA}$. Sus correspondientes valores se recogen en la Tabla IV-12.

Table IV-12: Mechanical properties obtained by scratching test of the coatings: C^{23}_{H1-t} , PMMA, and C^{23}_{H1-t} -50-PMMA.

Sample	C^{23}_{H1-t}	PMMA	C^{23}_{H1-t} -50-PMMA
LC1 (mN)	< 3	41±8	146±58
LC2(mN)	< 3	63±8	337±98

Como era de esperar los valores más bajos de LC1 y LC2 corresponden al recubrimiento C^{23}_{H1-t} , compuesto únicamente por partículas. Cuando se introduce esta organosílice en la matriz de PMMA se produce un importante aumento de LC1 y LC2 confirmando una resistencia al rayado mucho mayor en el nanocompuesto que en el PMMA puro.

4. Micro/nano compuestos de PMMA/sílice y PMMA/organosílice

Se han preparado también películas a partir de las mezclas de PMMA y sílices (modificadas y sin modificar) con objeto de realizar un estudio más completo de las propiedades de estos micro/nano compuestos. Para preparar las películas se siguió el siguiente protocolo experimental. En primer lugar, se obtuvieron prefilms mediante colada o *casting*. Este método consiste en el vertido de las suspensiones sobre un molde de teflón. Después de una evaporación controlada del disolvente, los prefilms obtenidos se secaron a vacío a 130 °C durante 8 h para eliminar el disolvente residual. Mediante FTIR y TGA se comprobó la ausencia de disolvente en la muestra. Finalmente, se obtuvieron películas en forma de discos de aproximadamente 100 µm de espesor mediante prensado en caliente variando la temperatura desde 135 °C para el PMMA hasta 150 °C para mezclas con un 50% en peso de sílices. La presión aplicada fue de aproximadamente 2 toneladas (290 bar) durante 3 minutos. El PMMA que se usó como referencia en este apartado, se procesó siguiendo este mismo protocolo experimental.

La caracterización de estos micro/nano compuestos se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). La evaluación de estos resultados aporta información sobre las interacciones entre el PMMA y las sílices empleadas. Además, se evaluaron las propiedades ópticas de estos films mediante UV-visible.

4.1. Temperatura de transición vítrea de micro/nano compuestos a partir de PMMA y sílice

Se ha analizado la influencia de las micro/nano partículas de sílice presentes en el compuesto en la temperatura de transición vítrea (T_g) del PMMA mediante DSC. Las condiciones térmicas de estos experimentos se detallan en el Apéndice de Técnicas Instrumentales. Como valor de T_g se ha empleado la temperatura a la que comienza a variar el calor específico (T_g onset) en el termograma.

En la literatura aparecen multitud de trabajos en los que se estudia la variación de la T_g en nano y micro compuestos poliméricos. En el caso del PMMA, la mayoría de los autores^{9,25-27} encuentran un incremento en la T_g con la adición de sílice sin embargo, otros^{13,28-30} presentan una disminución de la T_g . Mientras que otros¹⁸, en cambio, no muestran cambios en la T_g . La T_g puede depender de factores como el peso molecular y estereoregularidad del polímero, tipo de partícula y contenido de esta en la mezcla o espesor de la película a ensayar, del procesado de la muestra, es decir del disolvente o del modo y tiempo de agitación^{13,16,31}. Generalmente, mayores valores de T_g en los compuestos que en la matriz se suelen atribuir a la presencia de algún tipo de interacción atractiva entre la matriz y las partículas de sílice como interacciones ácido-base entre los grupos silanol de la superficie de la sílice y los grupos carbonilo de la cadena³². Por otro lado, se obtienen menores valores de T_g en los micro/nano compuestos las interacciones son repulsivas y provocan un aumento de la movilidad de la cadena.

En la Figura IV-17 se muestra las curvas de DSC para el PMMA, S(4)30-PMMA y A20S(4)10-PMMA. La muestra S(4)30-PMMA no muestra variación en T_g con respecto al polímero sin embargo, la T_g disminuye notablemente en la muestra A20S(4)10-PMMA.

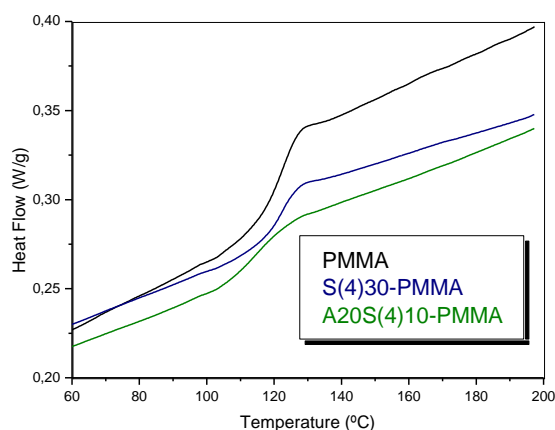


Figure IV-17: DSC curves of PMMA, S(4)30-PMMA, and A20S(4)10-PMMA.

Para el resto de los micro/nano compuestos, los termogramas son de similar calidad y los datos se han resumido en la Tabla IV-13. Esta tabla también contiene datos relativos a experimentos termogravimétricos y transmitancia que serán analizados en los siguientes apartados.

Table IV-13: T_g , T_{10} , T_{50} , residue at 650 °C (TGA), and transmittance at $\lambda = 500$ nm of the micro/nano composites prepared from PMMA and silica.

Sample	T_g (°C)	Residue TGA (wt%)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T% 500nm
PMMA	115	0	259	318	83
A30-PMMA	99	35	281	322	82
EG30-PMMA	115	33	275	321	78
S(2)30-PMMA	117	30	270	300	57
S(4)30-PMMA	117	35	265	315	--
A20EG10-PMMA	109	36	278	323	--
A20S(2)10-PMMA	105	35	283	319	68
A20S(4)10-PMMA	106	35	277	322	--
A25EG5-PMMA	109	34	275	325	--
A25S(2)5-PMMA	104	37	268	315	--
A25S(4)5-PMMA	106	33	275	319	--
A50-PMMA	108	54	290	335	2.5
P ⁷ _{H1-t} -50-PMMA	111	53	294	349	40
C ²³ _{H1-t} -50-PMMA	112	50	295	339	19
ST2-30-PMMA	116	29	286	318	--

Las muestras que no contienen partículas de A200 no sufren cambios en la T_g . Sin embargo, en compuestos con un 30% en peso de sílice sin tratar que contengan A200 se obtienen menores valores de T_g que para el PMMA. El menor valor de T_g obtenido corresponde a A30-PMMA. No obstante, cuando la proporción de A200 es del 50%

parece que el valor de T_g se aproxima de nuevo al del polímero puro. Por otra parte, cuando la superficie de A200 se modifica, por ejemplo en las muestras P^7_{H1-t} -50-PMMA y C^{23}_{H1-t} -50-PMMA, el efecto sobre la T_g es menor obteniendo valores cercanos a la T_g del PMMA.

Estos resultados sugieren la existencia de un interfase repulsiva entre el PMMA y la sílice, cuyos efectos se manifiestan más claramente cuanto mayor es la superficie específica de la sílice empleada, es decir, cuanto menor es su diámetro. Las interfases repulsivas, tal y como las describe de Gennes³³, se caracterizan por alcanzar el equilibrio termodinámico muy rápidamente (a diferencia de las atractivas), y por un volumen sin ocupar en torno a la superficie de la partícula que origina reducciones en la densidad del polímero en sus proximidades y, en consecuencia, aumentos de movilidad y disminuciones de T_g . Si las partículas de A200 se recubren con PDMS y se introducen en la matriz se produce un cambio en la naturaleza de la interfase sílice/PMMA y en el volumen sin ocupar por lo que, los valores de T_g vuelven a ser cercanos a los del PMMA. Cuando aumenta la proporción de A200 (A50-PMMA) entonces, intervienen probablemente otros fenómenos como el confinamiento del polímero que como es bien sabido, produce la restricción de la movilidad del mismo y por consiguiente, el aumento de T_g o incluso su desaparición.

4.2. Análisis termogravimétrico de micro/nano compuestos a partir de PMMA y sílice

Durante las últimas décadas se han realizado numerosos estudios sobre la degradación térmica del PMMA³⁴⁻³⁸. En estos estudios se muestra que la descomposición del PMMA se inicia a través de tres procesos. El primero de ellos sobre 200 °C donde la degradación se inicia por impurezas o defectos presentes en la cadena, el segundo que predomina entre 230 °C y 300 °C es debido a extremos de cadena lábiles, incluyendo insaturaciones, y el último a mayor temperatura (> 330 °C) en el que se produce la ruptura homolítica al azar del enlace C-C de la cadena principal. Tras la formación del radical a través de cualquiera de estos procesos la degradación progresa por despolimerización (el más importante por encima de la temperatura techo del PMMA a 220 °C) o por eliminación de grupos de laterales (que produce secuencias de polienos y por tanto colorea el polímero). Tanto la ruta sintética del PMMA como su procesado determinarán el comportamiento térmico del polímero. La Figura IV-18 presenta el termograma de una película de PMMA preparada en idénticas condiciones que el resto de las mezclas. En la figura se observan las pérdidas de peso de los dos últimos procesos descritos anteriormente. Todos los experimentos de TGA se han llevado a cabo en atmósfera oxidante.

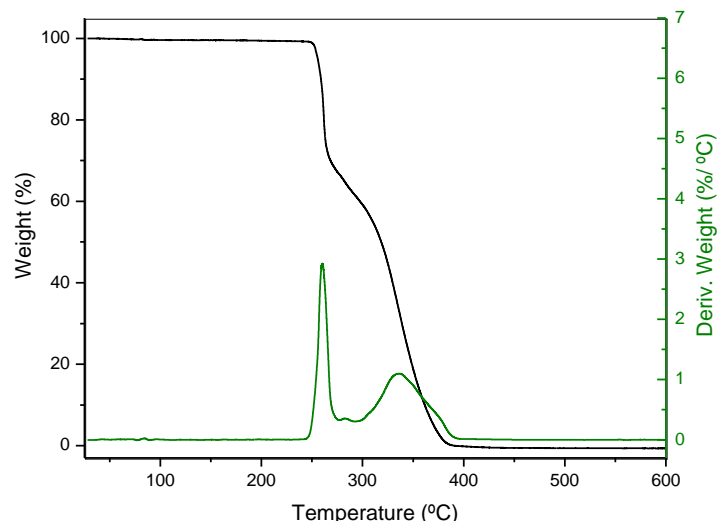


Figure IV-18: TGA curve in air of a processed film of PMMA ($M_w=120000 \text{ g mol}^{-1}$).

En la Figura IV-19 se muestran los experimentos de TGA para compuestos de PMMA que contienen nano y micro partículas de sílice sin tratamiento superficial. Las curvas de pérdida de peso se han normalizado para una mejor comparación. Los residuos obtenidos de la degradación de estos compuestos se recogen en la Tabla IV-13 así como las temperaturas a las que se ha perdido un 10 y un 50% de peso del polímero, T_{10} y T_{50} , respectivamente. En la mayoría de los casos el valor del residuo es similar o ligeramente superior a la proporción de sílice teórica en la muestra.

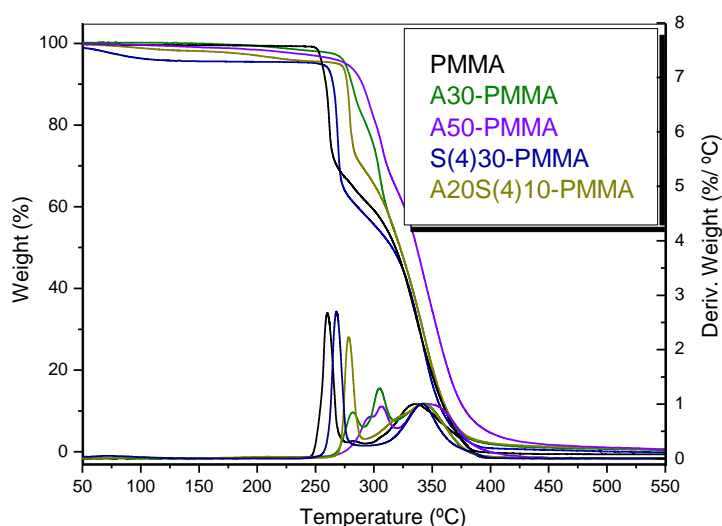


Figure IV-19: TGA curves in air of PMMA/silica composites.

De manera general, se puede observar un incremento de estabilidad térmica cuando añadimos las nano y/o micropartículas de sílice en la matriz del polímero. El efecto

sobre la estabilidad es tanto más importante cuanto mayor es la superficie específica de las partículas o mezcla de partículas que se añaden, de manera que mientras que la presencia de un 30% en peso de S4 (S(4)30-PMMA) no modifica la curva de degradación del PMMA prácticamente nada, un 30% en peso de A200 incrementa sustancialmente la estabilidad térmica, y mas aún si en lugar de un 30% se añade un 50% en peso.

Basándose en la curva de derivada de la pérdida de peso, se puede afirmar que la introducción de las partículas de sílice provoca un retardo de la iniciación mediante escisión de terminales de cadena insaturados⁹, que es responsable de la pérdida de peso entre 230 °C y 300 °C. La segunda pérdida de peso, originada por la escisión homolítica de la cadena no parece verse afectada por la presencia de las partículas de sílice. Así, la T_{10} de todos estos micro/nano compuestos resultó ser mayor que la del polímero puro, sin embargo en T_{50} no se aprecian variaciones significativas (ver Tabla IV-13).

Por otro lado, hay que subrayar que en las muestras que contienen S2 o S4 se observa una pequeña pérdida a temperaturas menores de 150 °C debido a la pérdida de agua adsorbida físicamente en la superficie de estas sílices coloidales. Esta pérdida es mayor cuanto mayor es la proporción de S2 o S4 presente en la muestra.

La Figura IV-20 presenta la degradación térmica de los nanocompuestos con A200 modificado.

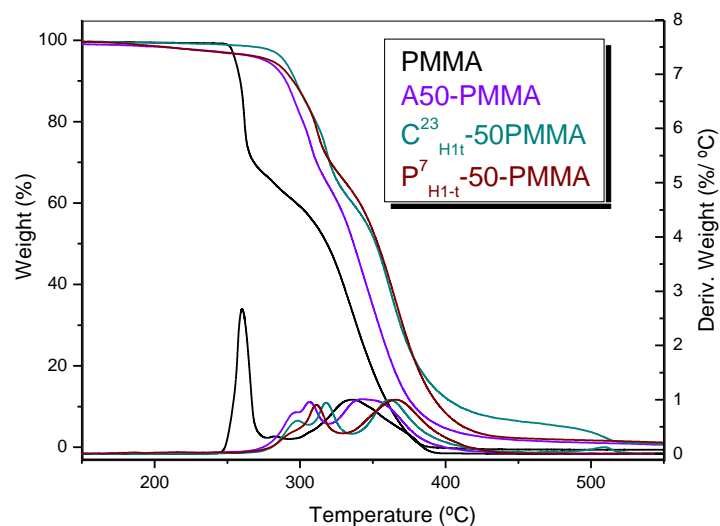


Figure IV-20: TGA curves in air of PMMA/soft organosilica composites.

Al igual que para los compuestos con sílice no modificada se produce la estabilización térmica del PMMA, sin embargo al modificar la superficie del A200 tanto la temperatura a la que se produce la primera pérdida como la segunda se desplaza a

mayores valores. Las temperaturas T_{10} y T_{50} de las muestras P^7_{H1-t} -50-PMMA y C^{23}_{H1-t} -50-PMMA que aparecen en la Tabla IV-13, son ambas alrededor de 30 °C superiores a las del polímero puro. La diferente interfase entre el PMMA y la sílice modificada con PDMS causa un retardo más notable en los dos procesos de degradación, en comparación con la sílice sin tratar. La temperatura de la segunda pérdida entre C^{23}_{H1-t} -50-PMMA y P^7_{H1-t} -50-PMMA es similar pero se observa una pequeña pérdida de peso sobre 510 °C en C^{23}_{H1-t} -50-PMMA que corresponde a la degradación del PDMS. Para esta muestra el OM% es mayor que para P^7_{H1-t} -50-PMMA (%OM = C^{23}_{H1-t} -50-PMMA ~ 17% y P^7_{H1-t} -50-PMMA ~ 8%).

4.3. Propiedades ópticas de micro/nano compuestos basados en PMMA y sílice

Para completar este estudio, las propiedades ópticas de las películas obtenidas se han analizado mediante medidas de transmitancia en el visible. Los espectros de transmitancia en la región de UV-vis para algunos nano/micro compuestos de PMMA y sílice y sus correspondientes fotografías se muestran en las Figuras IV-21 y 22. Además, en la Tabla IV-13 se ha incluido el porcentaje de transmitancia (T%) de estas películas a $\lambda = 500$ nm.

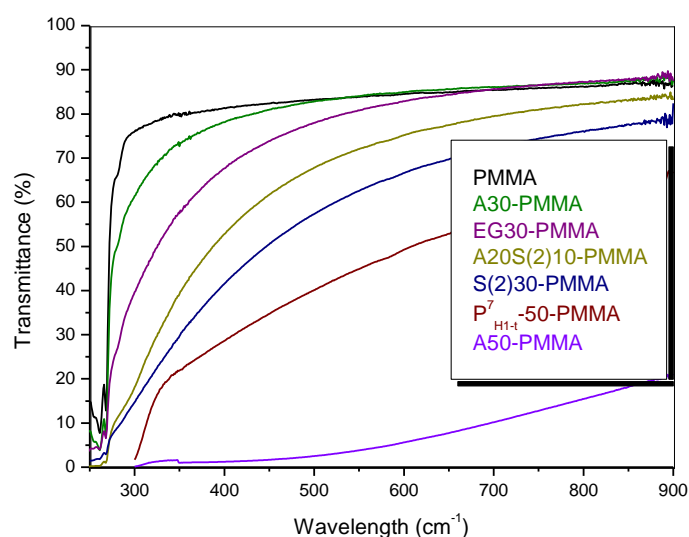


Figure IV-21: Transmittance (T%) of the PMMA/Silica or soft organosilica films in UV-vis region.

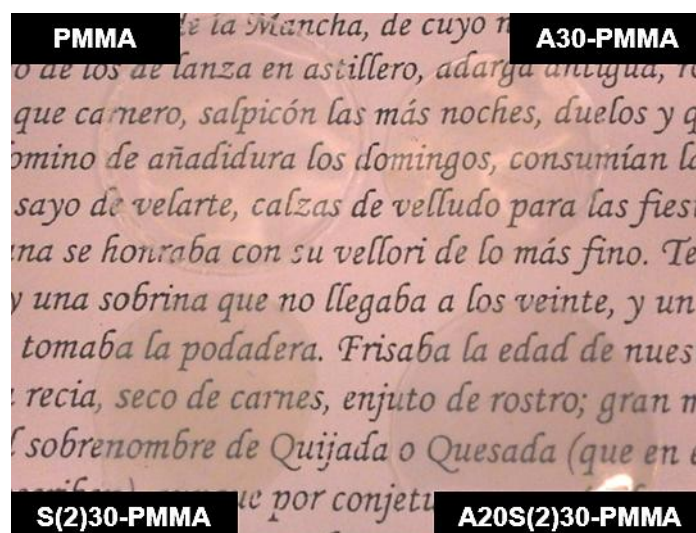


Figure IV-22: Picture showing the transparency of some of the PMMA/Silica films.

La película A30-PMMA muestra una alta transmitancia, comparable al PMMA puro. Por otra parte como se esperaba, la transmitancia disminuye con el aumento de la proporción y del tamaño de partículas en la mezcla. A pesar de que los porcentajes de transmitancia a 500 nm no son elevados, la Figura IV-22 muestra películas prácticamente transparentes.

Hay que señalar que la transparencia de estas películas no es comparable con la de los recubrimientos ya que en las películas se han procesado aplicando presión y temperatura. A50-PMMA que resultó ser una película extremadamente frágil, es la muestra con peores propiedades ópticas. Si esta muestra se compara con la que contiene un porcentaje en peso similar de partículas P^7_{H1-t} (P^7_{H1-t} -50-PMMA) la transmitancia claramente aumenta aunque, hay que tener en cuenta que esta última tiene menor proporción de sílice modificada ya que se ha incorporado un 8% en peso de PDMS-7. El aumento de la transmitancia de P^7_{H1-t} -50-PMMA con respecto A50-PMMA indica una mayor calidad de la interfase.

5. Conclusiones

Con el objetivo de preparar recubrimientos superhidrófobos, transparentes y mecánicamente estables, se han llevado a cabo tanto mezclas de sílices sin modificar (A200, EG50, S2 y S4) con PMMA en proporciones superiores al 30% en peso de partículas como con organosílices *blandas* y *duras* de los Capítulos I y III con dicho polímero en proporciones superiores al 50% en peso. Las conclusiones que se pueden extraer de este capítulo son las siguientes:

- Se ha aplicado un protocolo experimental para la preparación de recubrimientos continuos y con elevada hidrofobia superficial. La optimización de este protocolo se

ha llevado a cabo en mezclas de PMMA con organosílices *blandas* pero se ha implantado en todas las mezclas de PMMA con sílices nanométricas (A200). En el protocolo a seguir para obtener recubrimientos continuos con elevada hidrofobia superficial es necesario:

- El empleo de un tiempo de agitación adecuado (24 horas) para lograr homogeneizar la dispersión pero no destruir los agregados que aportan la topografía necesaria. Por esta última razón, la agitación debe ser también moderada y no vigorosa o de alta cizalla.
- Una viscosidad elevada de la mezcla para evitar dominios heterogéneos superficiales en el recubrimiento.
- Un porcentaje en peso de organosílice *blanda* igual o superior al 50% en peso dependiendo del $Z_{average}$ de los agregados.
- Se ha demostrado que existen otros factores que influyen en las propiedades de hidrofobia del recubrimiento como es la estructura superficial de la organosílice. Organosílices *blandas* con cadenas extendidas y perpendiculares a la superficie de la sílice causan la aparición de dominios heterogéneos, lo que provoca θ_w más bajos.
- Es posible obtener recubrimientos con elevada transparencia, mecánicamente estables y ultrahidrófobos a partir de PMMA y partículas de sílice sin modificar. Mediante la variación del contenido y proporción de partículas de sílice sin modificar de diferentes tamaños se puede modular la hidrofobia superficial de estos recubrimientos. Los mayores ángulos de contacto obtenidos son para la mezcla A20EG10-PMMA que se corresponde con la mayor R_q50 encontrada en esta serie de muestras.
- Es posible obtener recubrimientos transparentes, mecánicamente estables y superhidrófobos a partir de PMMA y organosílices *blandas* siguiendo las condiciones detalladas en el protocolo experimental. La muestra que posee mejores propiedades ópticas e hidrófobas es $P_{H1-t}^7-50-PMMA$.
- Es posible obtener recubrimientos mecánicamente estables e hidrófobos a partir de PMMA y organosílices *duras*. De manera general, en los recubrimientos de PMMA con organosílices *duras* se originan dominios heterogéneos del orden de la micra que perjudican la hidrofobia, obteniendo θ_w menores comparados con los recubrimientos de PMMA con organosílices *blandas*.
- La transparencia de los recubrimientos depende del método de procesado, siendo el spin-coating el método que proporciona los recubrimientos más transparentes.

- Finalmente, se ha mostrado que las películas preparadas a partir de los micro/nano compuestos PMMA/sílice presentan alta transparencia. El estudio de las propiedades térmicas de los nano/micro compuestos preparados demuestra que existe una interacción repulsiva entre el PMMA y las sílices sin modificar que provoca la disminución de la T_g . Este tipo de interfase cambia al introducir en la matriz partículas modificadas alcanzando valores de T_g cercanos al del polímero puro. La estabilidad térmica de todos los compuestos poliméricos es mayor que la del PMMA puro como consecuencia de la introducción de las partículas de sílice en la matriz. Para compuestos PMMA/sílice se observó un aumento de la T_{10} y para aquellos compuestos con organosílices *blandas* además de este aumento en T_{10} , también se observó en T_{50} . De esto se concluye que las organosílices estabilizan los dos principales mecanismos degradativos del PMMA: el de temperatura más baja iniciado por los extremos de cadena y el de alta temperatura asociado a la escisión de cadenas.

6. Bibliografía

- (1) Verho, T.; Bower, C.; Andrew, P.; Franssila, S.; Ikkala, O.; Ras, R. H.: Mechanically durable superhydrophobic surfaces. *Advanced materials* **2011**, *23*, 673-8.
- (2) Zhu, X.; Zhang, Z.; Men, X.; Yang, J.; Wang, K.; Xu, X.; Zhou, X.; Xue, Q.: Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 15793.
- (3) Rao, A. V.; Latthe, S. S.; Mahadik, S. A.; Kappenstein, C.: Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 5772-5776.
- (4) Xiu, Y.; Liu, Y.; Hess, D. W.; Wong, C. P.: Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces. *Nanotechnology* **2010**, *21*.
- (5) Lakshmi, R. V.; Bharathidasan, T.; Basu, B. J.: Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 10421-10426.
- (6) Su, C.; Xu, Y.; Gong, F.; Wang, F.; Li, C.: The abrasion resistance of a superhydrophobic surface comprised of polyurethane elastomer. *Soft Matter* **2010**, *6*, 6068-6071.
- (7) Ionov, L.; Synytska, A.: Self-healing superhydrophobic materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 10497-10502.
- (8) Basu, B. B. J.; Paranthaman, A. K.: A simple method for the preparation of superhydrophobic PVDF-HMFS hybrid composite coatings. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 4479-4483.
- (9) García, N.; Corrales, T.; Guzmán, J.; Tiemblo, P.: Understanding the role of nanosilica particle surfaces in the thermal degradation of nanosilica-poly(methyl methacrylate) solution-blended nanocomposites: From low to high silica concentration. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 635-643.
- (10) Hu, Y.-H.; Chen, C.-Y.; Wang, C.-C.: Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *84*, 545-553.

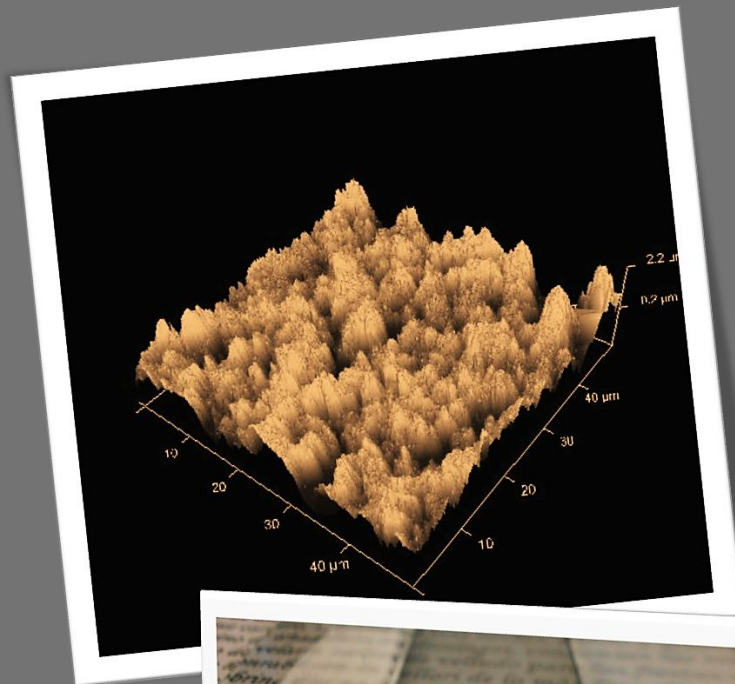
- (11) Katsikis, N.; Zahradnik, F.; Helmschrott, A.; Münstedt, H.; Vital, A.: Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nano- and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1966-1976.
- (12) Zou, D. Q.; Yoshida, H.: Size effect of silica nanoparticles on thermal decomposition of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *99*, 21-26.
- (13) Castrillo, P. D.; Olmos, D.; Amador, D. R.; Gonzalez-Benito, J.: Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling. *J Colloid Interface Sci* **2007**, *308*, 318-24.
- (14) Sugimoto, H.; Daimatsu, K.; Nakanishi, E.; Ogasawara, Y.; Yasumura, T.; Inomata, K.: Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles. *Polymer* **2006**, *47*, 3754-3759.
- (15) Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.: Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chem Rev* **2008**, *108*, 3893-957.
- (16) Zulfikar, M. A.; Mohammad, A. W.; Kadhum, A. A.; Hilal, N.: Poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membranes: Effect of solvents on structural and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 3163-3171.
- (17) Song, X.; Wang, X.; Wang, H.; Zhong, W.; Du, Q.: PMMA-silica hybrid thin films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *109*, 143-147.
- (18) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegria, A.; Colmenero, J.; González-Irun, J.; Liz-Marzan, L. M.: Physical aging in PMMA/silica nanocomposites: Enthalpy and dielectric relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 605-609.
- (19) Rubio, E.; Almaral, J.; Ramírez-Bon, R.; Castaño, V.; Rodríguez, V.: Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica). *Optical Materials* **2005**, *27*, 1266-1269.
- (20) Etienne, S.; Becker, C.; Ruch, D.; Grignard, B.; Cartigny, G.; Detrembleur, C.; Calberg, C.; Jerome, R.: Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, *87*, 101-104.
- (21) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Alegria, A.; Colmenero, J.; González-Irun, J.; Liz-Marzan, L. M.: Accelerated physical aging in PMMA/silica nanocomposites. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3306.
- (22) Wang, J.; Chen, X.; Kang, Y.; Yang, G.; Yu, L.; Zhang, P.: Preparation of superhydrophobic poly(methyl methacrylate)-silicon dioxide nanocomposite films. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 1473-1477.
- (23) Manoudis, P. N.; Karapanagiotis, I.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I.; Panayiotou, C.: Superhydrophobic composite films produced on various substrates. *Langmuir* **2008**, *24*, 11225-32.
- (24) He, Z.; Ma, M.; Lan, X.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6435.
- (25) Li, C.; Wu, J.; Zhao, J.; Zhao, D.; Fan, Q.: Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1807-1814.
- (26) Kalogerias, I. M.; Neagu, E. R.: Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly(methyl methacrylate) chains. *The European physical journal. E, Soft matter* **2004**, *14*, 193-204.
- (27) Parker, K.; Schneider, R. T.; Siegel, R. W.; Ozisik, R.; Cabanelas, J. C.; Serrano, B.; Antonelli, C.; Baselga, J.: Molecular probe technique for determining local thermal transitions: The glass transition at Silica/PMMA nanocomposite interfaces. *Polymer* **2010**, *51*, 4891-4898.

- (28) Ash, B. J.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W.: Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Materials Letters* **2002**, *55*, 83-87.
- (29) Rittigstein, P.; Torkelson, J. M.: Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 2935-2943.
- (30) Lee, K. J.; Lee, D. K.; Kim, Y. W.; choe, W.-S.; Kim, J. H.: Theoretical consideration on the glass transition behavior of polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 2232-2238.
- (31) Rittigstein, P.; Torkelson, J. M.: Polymer–nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 2935-2943.
- (32) Kalogeras, I. M.: Side-chain motions in poly(methyl methacrylate) + SiO₂ hosts of fluorescent dyes studied by thermally stimulated discharge currents: Effects of confinement and blending. *Polymer* **2003**, *44*, 4817-4827.
- (33) De Gennes, P. G.: Polymer solutions near an interface. 1. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1637-1644.
- (34) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E.: Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules* **1986**, *19*, 2160-2168.
- (35) Manring, L. E.: Thermal Degradation of Saturated Poly (methylmethacrylate). *Macromolecules* **1988**, *21*, 528-530.
- (36) Manring, L. E.; Sogah, D. Y.; Cohen, G. M.: Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4652-4654.
- (37) Manring, L. E.: Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3304-3309.
- (38) Hirata, T.; Kashiwagi, T.; Brown, J. E.: Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): weight loss. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1410-1418.

V

CAPÍTULO V

RECUBRIMIENTOS SUPERHIDRÓFOBOS A PARTIR DE PDMS



Contenido:

1. Introducción	208
2. Recubrimientos ultra/superhidrófobos a partir de PDMS y partículas de sílice sin modificar	209
2.1. Parte experimental. Optimización del método de preparación	209
2.2. Mojabilidad y estudio topográfico	217
3. Recubrimientos superhidrófobos a partir de PDMS y organosílices	219
3.1. Recubrimientos poliméricos a partir de PDMS y organosílices <i>blandas</i>	219
3.2. Recubrimientos poliméricos a partir de PDMS y organosílices <i>duras</i>	221
4. Propiedades ópticas y estabilidad mecánica de recubrimientos PDMS/sílice y PDMS/organosílice	222
5. Micro/nano compuestos de PDMS/sílice y PDMS/organosílice	226
5.1. Determinación del porcentaje de cristalinidad en micro/nano compuestos de PDMS/sílice	226
5.2. Análisis termogravimétrico de micro/nano compuestos de PDMS/sílice y PDMS/organosílice	229
6. Conclusiones	231
7. Bibliografía	232

1. Introducción

En el capítulo anterior se describió un método efectivo para fabricar superficies superhidrófobas con elevada estabilidad mecánica que consiste en la incorporación de partículas de sílice en una matriz polimérica. Las partículas crean una rugosidad superficial en el polímero que aporta estabilidad dimensional. Debido al bajo carácter hidrófobo y a la interacción repulsiva del PMMA con las partículas de sílice sin tratar, los recubrimientos obtenidos a partir de estas partículas no superaron valores de θ_w de 140° . Con el objetivo de mejorar estos resultados, en este capítulo, se ha empleado PDMS como matriz polimérica ya que posee una baja energía superficial, alta resistencia mecánica una vez curado y además interacciona favorablemente con la superficie de las partículas de sílice.

En la literatura existen un gran número trabajos en los que el PDMS se emplea para conseguir superficies superhidrófobas¹⁻¹². La mayoría de ellos consisten en crear estructuras jerarquizadas en varias escalas en una matriz de PDMS lisa mediante técnicas litográficas o tratamientos con plasma o láser. Para llevar a cabo estas estrategias es necesario el empleo de una plantilla que determina las estructuras finales en la réplica de la matriz polimérica. Sin embargo, la aplicación de estos métodos está restringida por su complejidad y la imposibilidad de trabajar con superficies extensas.

Otra estrategia desarrollada por varios grupos de investigación se basa en el empleo de partículas de sílice que aportan una topografía adecuada a una matriz de PDMS¹³⁻¹⁸. En algunos de estos trabajos además de PDMS emplean compuestos fluorados para mejorar la hidrofobia^{16,18}. En otros, no se lleva a cabo el curado de la matriz polimérica y sus propiedades mecánicas no se mencionan^{15,17}. Y solo en casos aislados se describen las propiedades ópticas de los materiales obtenidos¹³. Esto hace que se haya considerado importante profundizar en el estudio de recubrimientos superhidrófobos de PDMS y partículas de sílice que muestren transparencia y buenas propiedades mecánicas.

El procedimiento experimental seguido en este capítulo es análogo al capítulo anterior es decir, se han preparado recubrimientos basados en micro y/o nano compuestos de PDMS y partículas de sílice cuyo porcentaje de sílice es mayor del 30% en peso. Las sílices empleadas son tanto las sílices descritas en los Capítulos I y III; organosílices *blandas* y *duras*, como las sílices comerciales A200, EG50 y la sílice sintetizada S4 sin tratamiento superficial.

2. Recubrimientos ultra/superhidrófobos a partir de PDMS y partículas de sílice sin modificar

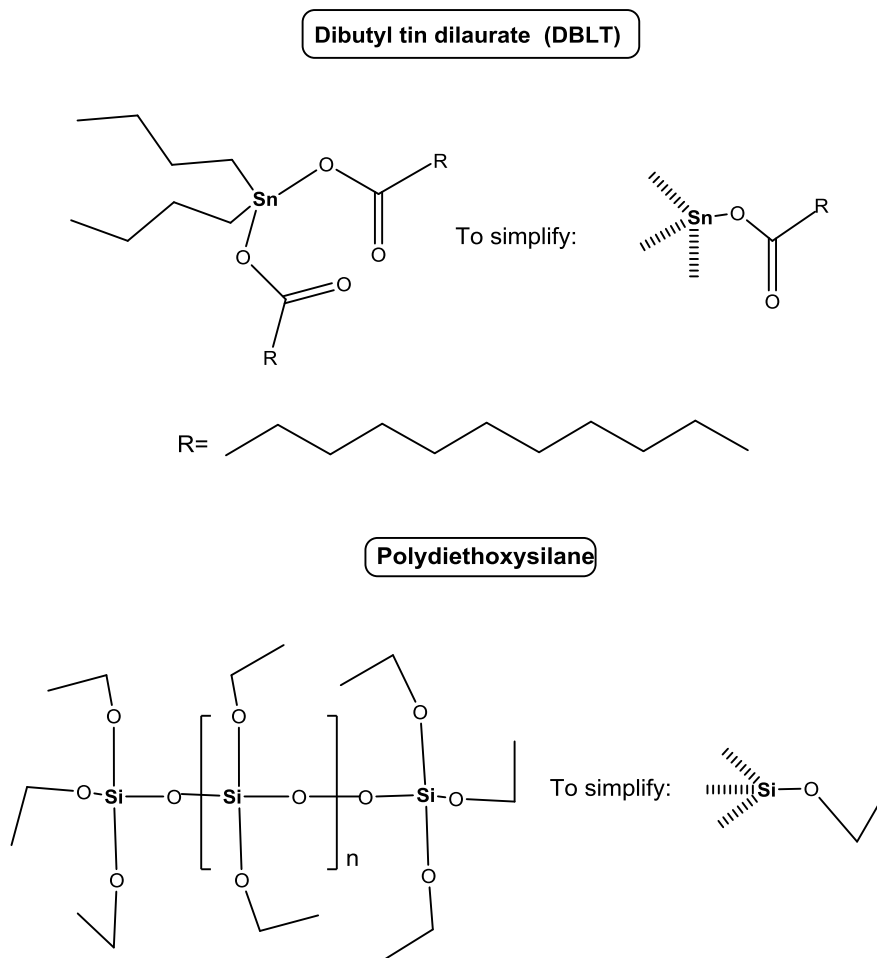
Siguiendo la metodología del capítulo anterior, la primera serie de recubrimientos consiste en la introducción de partículas de sílice sin tratamiento superficial con el objetivo de inducir rugosidad al recubrimiento polimérico de PDMS. Se llevaron a cabo las mismas combinaciones de partículas de sílice de diferente tamaño que en el capítulo anterior y los recubrimientos se prepararon adaptando el protocolo experimental descrito anteriormente incluyendo una etapa final de curado del PDMS.

2.1. Parte experimental. Optimización del método de preparación

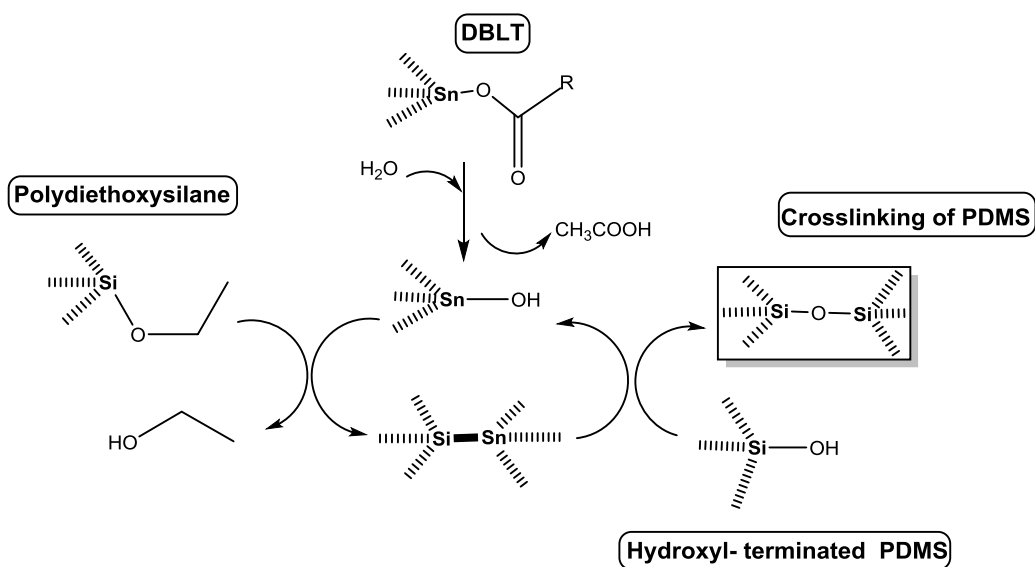
Antes de la preparación de recubrimientos, es necesario optimizar el proceso de entrecruzamiento de la matriz polimérica. Se realizó el entrecruzamiento de todos los PDMS utilizados en este trabajo (PDMS-7, PDMS-23, PDMS-57 PDMS-243 PDMS-662 y PDMS-1487). El curado del PDMS se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando polidietoxisiloxano como agente de curado y dibutil dilaurato de estaño (DBLT) como catalizador de la reacción de entrecruzamiento. El tiempo de curado fue de 3 h aproximadamente.

El mecanismo de reacción de entrecruzamiento de PDMS con terminal de cadena -OH con catalizadores de estaño y los factores que afectan a esta reacción aparecen descritos en la literatura^{19,20}. Los Esquemas V-1 y 2 muestran la estructura química de los componentes y el mecanismo simplificado de la reacción de entrecruzamiento, respectivamente.

Scheme V-1: Chemical structure of cured system, DBTL (catalyst) and polydiethoxysilane (cross linker)



Scheme V-2: Crosslinking reaction mechanism of PDMS.



La proporción de entrecruzante con respecto al PDMS empleado fue de un 2% en peso y la del catalizador de un 0,1% en peso, aproximadamente.

Después de entrecruzar los polímeros se realizó un análisis cualitativo de la resistencia mecánica de los sistemas observándose que el PDMS-1487 entrecruzado (PDMS-1487-E) ofrece mayor estabilidad mecánica. En la etapa de curado, al aumentar el peso molecular del PDMS se obtienen materiales con mejores propiedades mecánicas. Además, en el Capítulo II, se demostró que este polímero (PDMS-1487) tiene la menor energía superficial de todos los PDMS empleados, por lo tanto se eligió como el óptimo para preparar los recubrimientos con partículas de sílice.

Para adaptar el protocolo experimental detallado en el capítulo anterior a este sistema, se llevaron a cabo una serie de ensayos con la mezcla denominada A20EG10-PDMS. La nomenclatura empleada es idéntica a la del capítulo anterior es decir, A20EG10-PDMS indica que la matriz de PDMS contiene un 20% en peso de A200 y un 10% de EG50. Las condiciones experimentales ensayadas se recogen en la Tabla V-1 así como el θ_w , $\Delta\theta$ y la capacidad de formación de película (CFA), es decir la obtención o no, de un recubrimiento continuo. Se variaron las siguientes condiciones: longitud de cadena del PDMS, disolvente, método de deposición y el porcentaje en peso de tolueno en la mezcla. Hay que señalar que el entrecruzante se añade una vez que se ha evaporado el porcentaje adecuado de tolueno en la mezcla. El catalizador se agrega inmediatamente antes de preparar el recubrimiento.

Table V-1: Experimental conditions and wettability of coatings from PDMS and bare silica particles (A200 and EG50).

Sample	CL PDMS	Solvent	Deposition method	wt% Toluene	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	CFA
PDMS-1487-E	1487	Toluene	Spin-coating	25	106±1	--	✓
A20EG10-PDMS-2	1487	Toluene	Spin-coating	25	140±5	18±2	×
A20EG10-PDMS	1487	Toluene	Bar-coating	25	165±1	18±2	✓
A20EG10-PDMS-3	1487	Toluene	Bar-coating	95	157±3	17±6	✓
A20EG10-PDMS-4	7	Toluene	Bar-coating	25	141±3	--	✓
A20EG10-PDMS-5	7	Ethanol	Bar-coating	25	117±3	--	✓

Se ha comprobado que el entrecruzamiento altera ligeramente el θ_w del PDMS, de 97° a 106° y los recubrimientos obtenidos con partículas mostraron diferencias más notables en mojabilidad.

En un principio se prepararon recubrimientos mediante spin-coating no obstante, usando esta técnica de deposición no se alcanzaron valores de θ_w mayores de 150° . Por esta razón, se pasó a usar la técnica de bar-coating para la preparación de los recubrimientos. Esta técnica consiste en extender la mezcla sobre el soporte con ayuda de un aplicador con una altura de $100\ \mu\text{m}$ a una velocidad constante. Por consiguiente, el espesor que se obtiene mediante esta técnica será notablemente mayor que mediante spin-coating. Los detalles de la preparación se describen en el Apéndice de Técnicas Instrumentales.

En la Figura V-1 se muestran imágenes de SEM de recubrimientos preparados mediante spin-coating y bar-coating, A20EG10-PDMS-2 y A20EG10-PDMS. Las imágenes de SEM muestran que en el recubrimiento preparado mediante spin-coating existen zonas del soporte sin recubrir, mientras que mediante bar-coating el recubrimiento es continuo. Aunque la histéresis de este último recubrimiento sigue siendo elevada, el θ_w aumenta considerablemente teniendo en cuenta que se trata de la misma mezcla. Obviamente a la vista de las imágenes de SEM, la estabilidad mecánica de A20EG10-PDMS es mayor que la de A20EG10-PDMS-2. Esto es así ya que, es necesario un espesor mínimo de recubrimiento para que se produzca un correcto y continuo entrecruzamiento del PDMS. Por lo tanto, se decidió preparar todos los recubrimientos basados en PDMS mediante bar-coating.

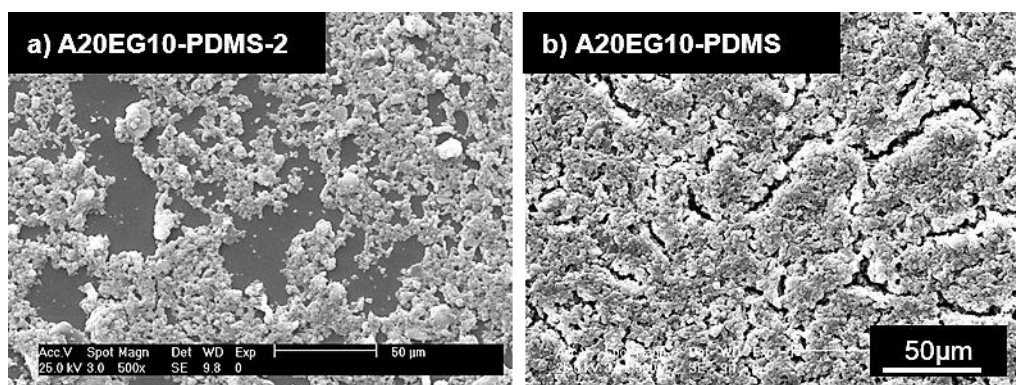


Figure V-1: SEM micrographs of a) A20EG10-PDMS-2 (spin-coating) and b) A20EG10-PDMS (bar-coating).

Se ha analizado también la viscosidad a la hora de preparar el recubrimiento. Hay que recordar que para asegurar la obtención de un recubrimiento continuo en el caso de las mezclas basadas en PMMA es preciso que la dispersión a partir de la cual se

preparaba el recubrimiento contenga alrededor de un 25% en peso de tolueno. Comparando las muestras A20EG10-PDMS y A20EG10-PDMS-3 en la Tabla V-1, se puede asegurar que, en este sistema, no es tan necesaria una concentración determinada de sólidos para que el recubrimiento muestre elevados θ_w . En el caso del PMMA, la elevada viscosidad impide la separación de fases en grandes dominios, y esto ocurre así debido a que la interacción entre PMMA y la sílice es repulsiva. Sin embargo, en el caso de la mezcla PDMS/SiO₂, la interacción es atractiva por lo que, no se da la separación de fases en grandes dominios y por tanto la viscosidad del medio es poco importante. Además, como el espesor del recubrimiento obtenido por bar-coating es mayor, se evitan así defectos superficiales.

A20EG10-PDMS y A20EG10-PDMS-3 son ultrahidrófobos y visualmente opacos. La opacidad de estos recubrimientos puede deberse además de su espesor, a que las partículas sin modificar interaccionan fuertemente con el polímero. Como se demostró en el Capítulo I, cuando el PDMS es de alto peso molecular como es el caso, PDMS-1487, el resultado de esta interacción será la formación de grandes aglomerados de partículas de alrededor de 3 μm (Z_{average}), como puede verse en la Tabla I-1. Estos aglomerados darán lugar a recubrimientos de baja transparencia. Para evitar esto se pensó en usar un polímero de más bajo peso molecular que no fuera capaz de agregar las partículas como es el PDMS-7, a pesar de comprometer las propiedades mecánicas. Así se prepararon los recubrimientos nombrados como A20EG10-PDMS-4 y A20EG10-PDMS-5 en la Tabla V-1.

En A20EG10-PDMS-4 la transparencia aumenta ligeramente, pero el θ_w disminuye. En la misma línea de pensamiento, para intentar disminuir el tamaño de los agregados se preparó una dispersión en etanol de la misma combinación de partículas (A20EG10-PDMS-5) con PDMS-7, el único de los PDMS usados que es soluble en etanol. Hay que recordar que en etanol, la sílice no forma un gel como en tolueno, sino que se organiza en agregados de aproximadamente 300 nm (ver Tabla II-2). Aunque la transparencia del recubrimiento aumentó (ver Figura V-9 del apartado 4), el θ_w disminuyó considerablemente (Tabla V-1).

La Figura V-2 muestra las micrografías de SEM de A20EG10-PDMS-4 y A20EG10-PDMS-5. En la segunda los agregados de sílice son similares a los A200 en etanol, es decir menos aglomerados. Esta observación junto al valor de θ_w obtenido sugieren que en este caso (A20EG10-PDMS-5) no se produce interacción del polímero con las partículas de sílice. Como se indicó en el Capítulo I, el polímero tiene que reemplazar las moléculas de disolvente para poder interaccionar con los silanoles superficiales. En el caso del etanol, al igual que en IPA, la interacción entre el disolvente y los silanoles de superficie de la sílice ocurre a través de enlaces de

hidrogeno y este tipo de enlaces son difíciles de desplazar por interacciones menos específicas como las que tienen lugar con las cadenas de polímero.

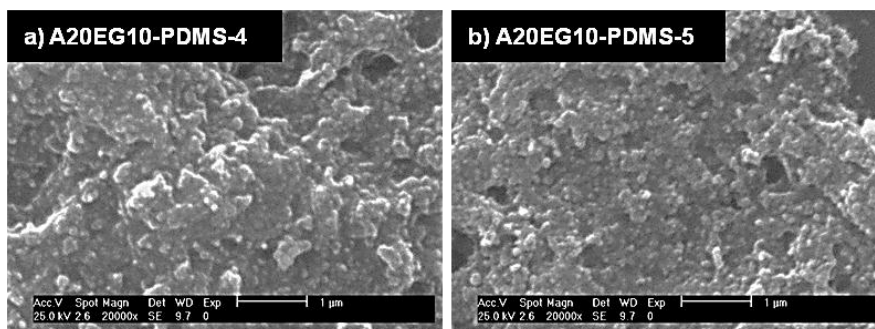


Figure V-2: SEM images of a) A20EG10-PDMS-4 and b) A20EG10-PDMS-5.

A la vista de los resultados obtenidos, las condiciones experimentales con las que se preparan el resto de recubrimientos de este capítulo serán las mismas que para A20EG10-PDMS, con matriz continua PDMS-1487, 25% en peso tolueno y método deposición bar-coating.

La Tabla V-2 resume la formulación y las propiedades superficiales de los recubrimientos preparados a partir de las mezclas de PDMS y partículas de sílice de diferentes tamaños o combinaciones de ellas. En este caso, únicamente se ha empleado la micropartícula S4 y se indica en la nomenclatura de las muestras como S. A esta tabla se ha añadido la superficie de sílice interfacial teórica por gramo de micro/nano compuesto (S_{int}) de cada muestra teniendo en cuenta el porcentaje de cada partícula y su superficie específica.

Table V-2: Composition and surface properties of the coatings from PDMS and silica particles (A200, EG50, and S4)

Sample	A200 %	EG50 %	S4 %	S_{int} ($m^2 g^{-1}$)	θ_w ($^\circ$)	$\Delta\theta$ ($^\circ$)	Rq1000 (μm)	Rq260 (μm)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
PDMS-23-E	0	0	0	0	105 \pm 1	--	0.068	0.009	--	--	✓
PDMS-1487-E	0	0	0	60	106 \pm 1	--	--	--	--	--	✓
A30-PDMS	30	0	0	100	157 \pm 2	8 \pm 1	5.15	3.82	791	76	✗
EG30-PDMS	0	30	0	15	124 \pm 1	--	0.94	0.53	514	58	✓
S30-PDMS	0	0	30	8.7	110 \pm 1	--	0.69	0.39	396	8	✓
S75-PDMS	0	0	75	21.7	158 \pm 1	12 \pm 1	--	--	--	--	✓
A20EG10-PDMS	20	10	0	44	165 \pm 1	18 \pm 2	1.94	2.01	809	70	✓
A25EG5-PDMS	25	5	0	52	164 \pm 1	13 \pm 6	3.83	2.78	--	--	✗
A20S10-PDMS	20	0	10	42.9	161 \pm 2	12 \pm 2	1.85	1.91	1036	86	✓
A25S5-PDMS	25	0	5	51.4	162 \pm 1	18 \pm 1	1.98	2.10	--	--	✗

La fuerte interacción del PDMS con la sílice provoca que los recubrimientos con porcentajes superiores al 20% en peso de A200 sean todos discontinuos cuando se usa PDMS y continuos cuando se usa PMMA. Esa interacción induce una rugosidad mayor en los recubrimientos de PDMS con A200 que cuando se emplea PMMA. Cuando se emplea EG50, la topografía de sus mezclas con ambos polímeros es más parecida (aunque mayor con PDMS), y finalmente cuando se emplea S4 las topografías son iguales con ambos polímeros. En este caso, la S_{int} es mucho menor y por lo tanto también el PDMS interfacial. La rugosidad que resulta es únicamente la de la partícula, por lo tanto, a igual topografía (por ejemplo S30-PDMS), es mayor la hidrofobia del recubrimiento con PDMS (comparado con S(4)30-PMMA) por su menor polaridad.

Al aumentar la proporción de partículas más pequeñas, como EG50 y sobre todo A200, los recubrimientos con PMMA y PDMS se distinguen tanto en la polaridad de la matriz, como en la mayor topografía de los preparados con PDMS por lo que la diferencia en hidrofobia se hace mayor. En la Figura V-3 se ha representado el θ_w frente a S_{int} para los recubrimientos que aparecen en las Tablas IV-2 y V-2.

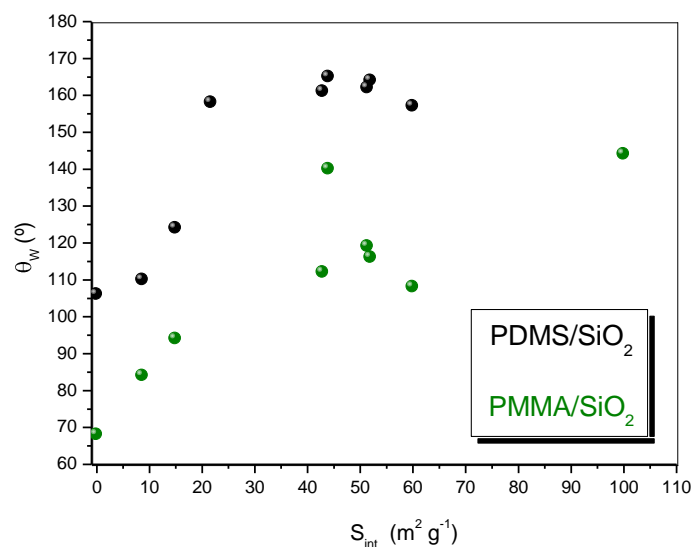


Figure V-3: Water contact angle as a function of S_{int} for coating presented in Table V-2 and IV-2.

Al aumentar S_{int} , la hidrofobia superficial aumenta. Este aumento es ligeramente mayor en el caso de recubrimientos con PDMS, ya que se parte de un polímero hidrófobo. Además en la Tabla V-2, se observa que al aumentar la proporción de A200 la histéresis disminuye.

En la Figura V-4 se muestran micrografías de SEM de algunos recubrimientos: A30-PDMS, EG30-PDMS, A20EG10-PDMS y A25EG5-PDMS.

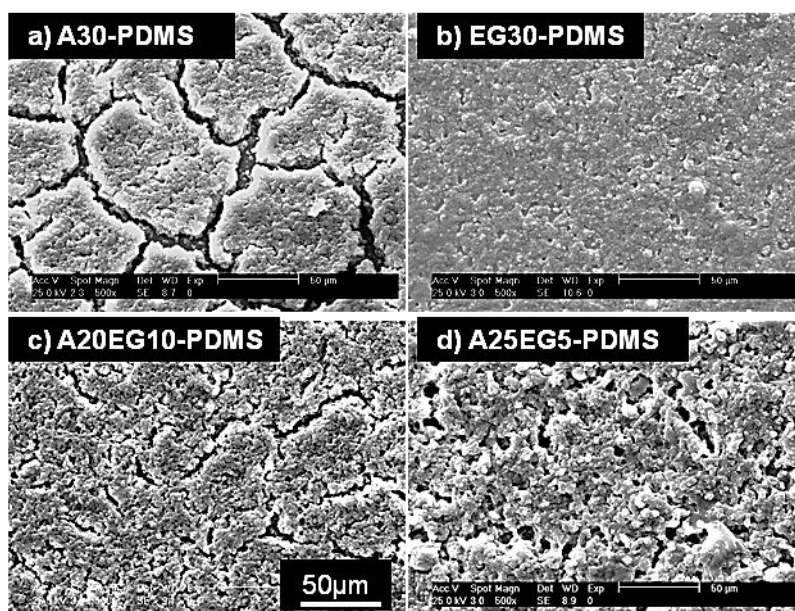


Figure V-4: SEM micrographs of a) A30-PDMS, b) EG30-PDMS, c) A20EG10-PDMS, and d) A25EG5-PDMS.

A30-PDMS no forma una capa continua si no que aparecen microgrietas en la superficie del recubrimiento debido a la elevada fracción de polímero interfacial en esta mezcla. A medida que la proporción de A200 disminuye, las grietas desaparecen y la capacidad de formación de una película continua aumenta. Cuando el tamaño de la partícula aumenta por ejemplo en EG30-PDMS, a igual porcentaje en peso de partículas, la fracción de PDMS en la interfase disminuye y el recubrimiento es perfectamente continuo sin embargo, este tipo de partículas en esta proporción no inducen la rugosidad para alcanzar θ_w superiores a 150° .

Por otro lado, en el caso de los recubrimientos de PMMA con A200, se alcanzan proporciones en peso de partículas de sílice del 50%. Esto no es posible en recubrimientos con PDMS ya que, a partir de un 30% en peso de A200 no se forma película continua.

2.2. Mojabilidad y estudio topográfico

Parte del estudio de la topografía superficial de estos recubrimientos se muestra en la Figura V-5 donde aparecen las imágenes de AFM en $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (2D) y $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (3D y 2D) y los perfiles topográficos correspondientes a esta última escala.

Cuando se introduce un 30% en peso de partículas de un solo tamaño, θ_w aumenta más cuanto menor es el tamaño de partícula igual que ocurría para el PMMA. Para A30-PDMS se encuentra la mayor rugosidad obtenida en todas las escalas así como el mayor θ_w y la menor histéresis. En las imágenes en $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ de la Figura V-5 se puede ver que la topografía de EG30-PDMS y S30-PDMS está suavizada como consecuencia del exceso de polímero no interfacial. Por ello, al aumentar la proporción de partículas en la mezcla, el θ_w aumenta como se muestra en S75-PDMS.

Cuando se combina el A200 con EG50 o S4, en proporción mayoritaria de A200, el θ_w que se alcanza es 160° aproximadamente. Sin embargo, $\Delta\theta$ aumenta respecto a A30-PDMS probablemente debido a que en esta última muestra la elevada fracción de polímero interfacial induce una mayor R_q en la escala micro/nanométrica. Por lo que, el único recubrimiento que exhibe superhidrofobia es A30-PDMS.

Los valores de R_q de los recubrimientos de PDMS son muy superiores a los de PMMA, excepto R_{q2} , como consecuencia de la fuerte interacción del PDMS con la superficie de la sílice que da lugar a la formación de grandes aglomerados y por lo tanto, un aumento en la rugosidad superficial. Este hecho junto con la menor energía superficial del PDMS lleva a la obtención de elevados θ_w en recubrimientos preparados con este polímero.

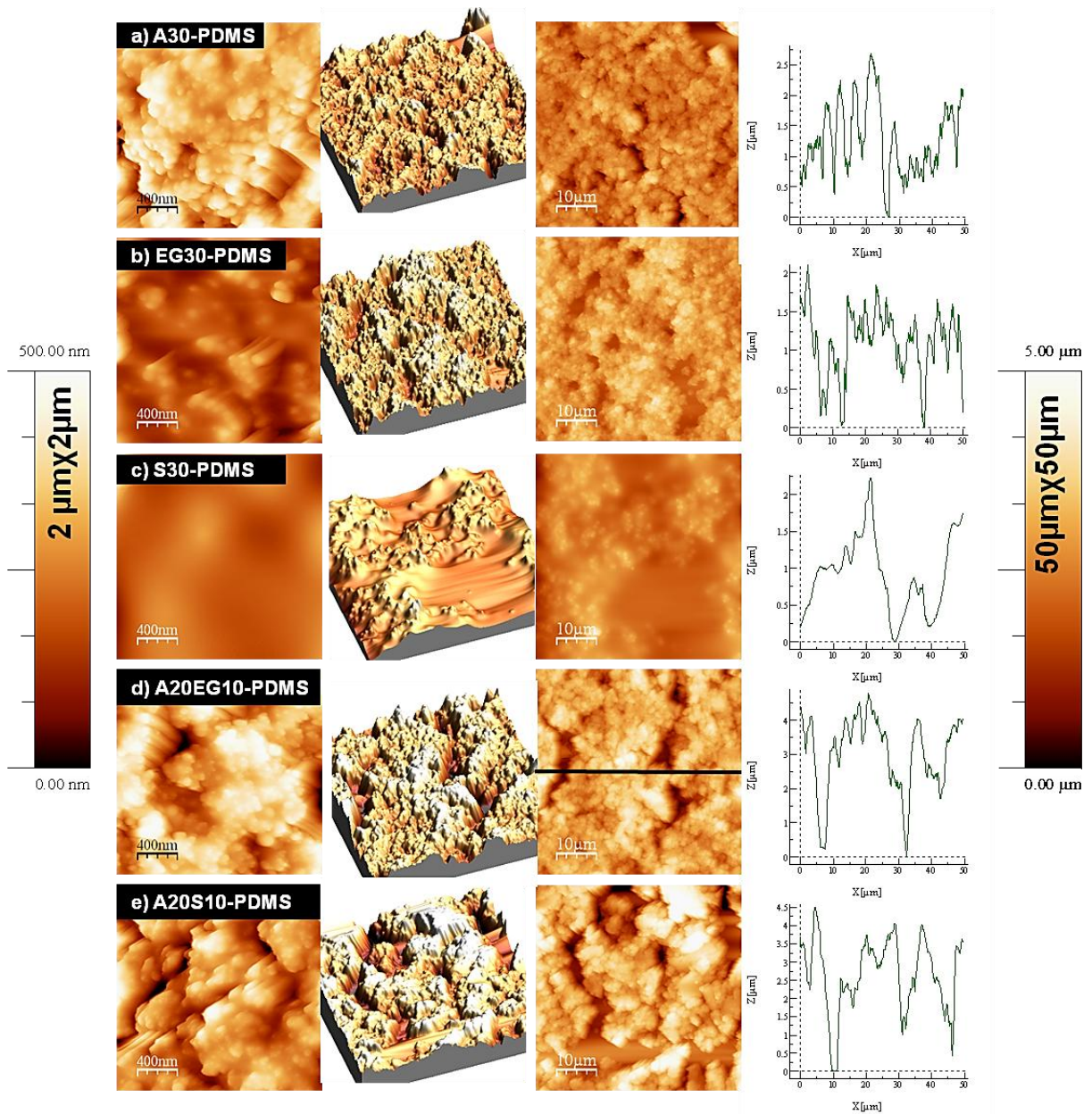


Figure V-5: 2D AFM images at $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ and 3D, 2D AFM images, and cross-sections at $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ of a) A30-PDMS, b) EG30-PDMS, c) S30-PDMS, d) A20EG10-PDMS, and e) A20S10-PDMS. The scale of 2D images is shown on left for $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ and on right for $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$

La transparencia y estabilidad mecánica de estos recubrimientos y los descritos a continuación se evaluarán debidamente en el apartado 4 de este capítulo.

3. Recubrimientos a partir de PDMS y organosílices

3.1. Recubrimientos poliméricos a partir de PDMS y organosílices blandas

Siguiendo la misma metodología que con el PMMA, la segunda batería de experimentos consistió en la preparación de recubrimientos con matriz polimérica a partir de mezclas de las organosílices *blandas* con PDMS. La Tabla V-3 recoge las condiciones empleadas en la preparación de los recubrimientos así como sus propiedades de mojabilidad y CFA. En esta tabla se ha incluido la muestra $P^7_{H1-t-70}$ -PMMA del capítulo anterior para facilitar la comparación con $P^7_{H1-t-70}$ -PDMS.

Table V-3: Composition and surface properties of the coatings from PDMS and *soft* organosilica. $P^7_{H1-t-70}$ -PMMA has been included to make easy the comparison.

Sample	$Z_{average}$ ETH (nm)	Polymer matrix	Solvent	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Rq50 (nm)	Rq2 (nm)	CFA
PDMS-1487-E	0	PDMS-1487	Toluene	106±1	--	--	--	✓
$P^7_{H1-t-30}$ -PDMS	178±1	PDMS-1487	Toluene	146±1	19±2	--	--	✓
$P^7_{H1-t-70}$ -PDMS	178±1	PDMS-1487	Toluene	163±3	10±1	133	75	✓
$P^7_{H1-t-70}$ -PMMA	178±1	PMMA	Toluene	166±4	5±4	217	24.7	✗
$C^{23}_{H1-t-70}$ -PDMS	481±21	PDMS-1487	Toluene	162±1	0±0	445	75	✓
$C^{23}_{H1-t-70}$ -PDMS-ETH	481±21	PDMS-7	Ethanol	162±1	0±0	--	--	✓

En este caso, se comenzó probando con un 30% en peso de partículas ya que, con A200 a partir de este porcentaje no se forma película continua. Por lo tanto, en primer lugar, con un 30% en peso el θ_w del recubrimiento $P^7_{H1-t-30}$ -PDMS es elevado aunque no se consiguió superhidrofobia. Consecuentemente, se aumentó la proporción de partículas hasta un 70% en peso hasta obtener histéresis cercanas a 10°. Para comparar los distintos porcentajes, se tomaron micrografías de SEM de los recubrimientos $P^7_{H1-t-30}$ -PDMS y $P^7_{H1-t-70}$ -PDMS. Estas imágenes se presentan en la Figura V-6.

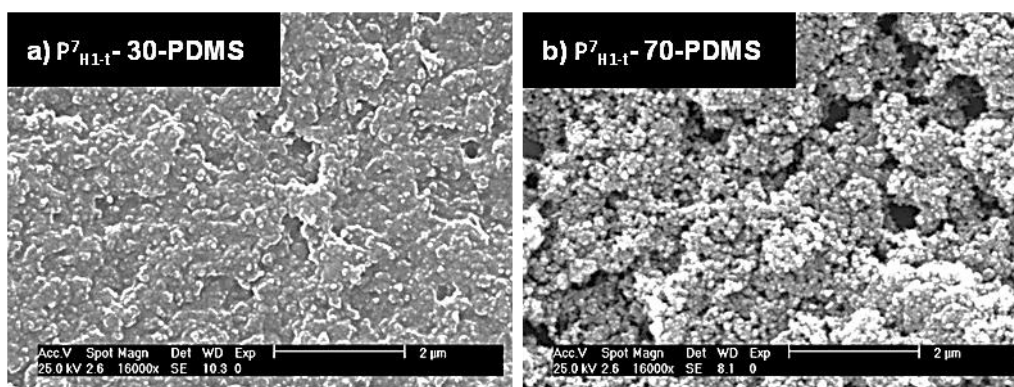


Figure V-6: SEM images of a) P⁷_{H1-t}-30-PDMS and b) P⁷_{H1-t}-70-PDMS.

El recubrimiento P⁷_{H1-t}-30-PDMS muestra una topografía suavizada debido a la gran proporción de PDMS no interfacial en la mezcla. Sin embargo, al aumentar el porcentaje en peso hasta un 70%, la topografía resultante es más abrupta y las propiedades de hidrofobia mejoran aunque no se consigue una histéresis menor de 10°, algo que si se conseguía con la matriz de PMMA. Se debería de tener en cuenta las diferencias entre esta muestra con el 30% y A30-PDMS y la importancia del cambio en la naturaleza de la interfase.

Con el objetivo de disminuir la histéresis del recubrimiento, se emplearon las partículas C²³_{H1-t} que, como se demostró en el segundo capítulo, en forma de recubrimiento muestran un comportamiento *pearl bouncing droplet*. Así, el recubrimiento C²³_{H1-t}-70-PDMS mostró un comportamiento frente al agua similar a la muestra sin polímero. Sin embargo, el recubrimiento, que se muestra en la imagen de la Figura V-11 del apartado 4 resultó completamente opaco.

En la sección 2 de este capítulo, se describió la optimización del método de preparación de recubrimientos PDMS/sílice. En este apartado se incluyó la preparación de recubrimientos con PDMS-7 en una dispersión de etanol con el objetivo de mejorar la transparencia de dichos recubrimientos (A20EG10-PDMS-5). A pesar de que no se obtuvieron buenos resultados en cuanto a hidrofobia superficial, se llevó a cabo la preparación de un recubrimiento, C²³_{H1-t}-70-PDMS-ETH, con el propósito de mejorar la transparencia. El comportamiento frente al agua de esta muestra resultó ser *pearl bouncing droplet* y además mostró una elevada transparencia. Este resultado es debido a que las partículas C²³_{H1-t} poseen una baja energía superficial comparada con las partículas de sílice sin tratar pero sobretodo debido a la distinta interfase polímero/partícula de sílice.

Los valores de θ_w de los recubrimientos P⁷_{H1-t}-70-PMMA y P⁷_{H1-t}-70-PDMS no difieren entre sí significativamente pero sí sus $\Delta\theta$. Sorprendentemente la $\Delta\theta$ del recubrimiento de PMMA es inferior a la del recubrimiento de PDMS (ver Tabla V-3). La

explicación para este resultado debe buscarse en la topografía, como se muestra a continuación. En la Figura V-7 se muestran imágenes 3D y 2D de AFM $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ de los correspondientes recubrimientos así como la comparación de sus perfiles topográficos. P^7_{H1-t} -70-PMMA posee una Rq_{50} mayor que P^7_{H1-t} -70-PDMS por lo que parece lógico que la histéresis de este último recubrimiento sea mayor, aunque hay que recordar que P^7_{H1-t} -70-PMMA no forma una película continua ya que se forman microgrietas superficiales.

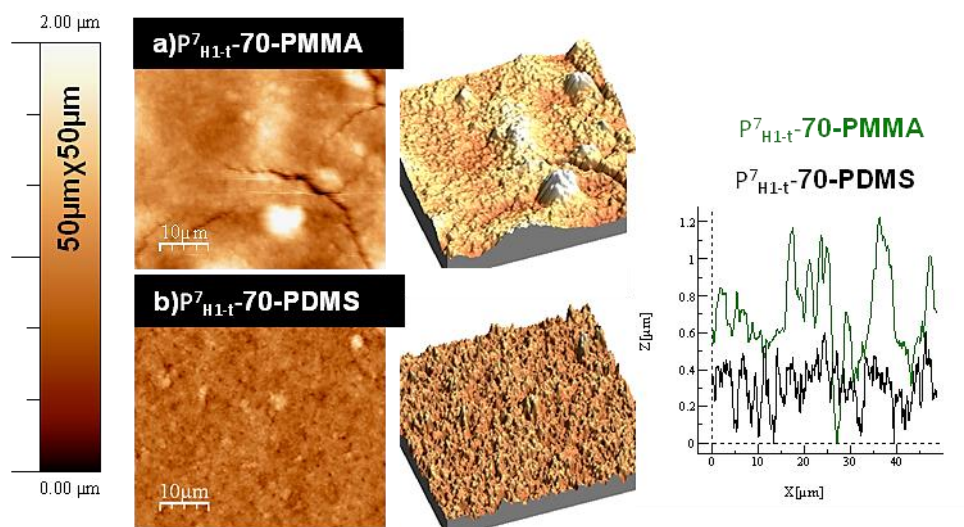


Figure V-7: 3D and 2D AFM images and cross-sections at $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ of a) P^7_{H1-t} -70-PMMA and b) P^7_{H1-t} -70-PDMS.

3.2. Recubrimientos poliméricos a partir de PDMS y organosílices duros

Se prepararon recubrimientos poliméricos con organosílices *duras*. Se llevaron a cabo tres experimentos con las partículas SM^7_{ETH} , ST2 y ST6 del Capítulo III en diferentes proporciones. En la Tabla V-4 se muestra los valores de θ_w y $\Delta\theta$ para dichos recubrimientos así como CFA.

El θ_w de SM^7_{ETH} -30-PDMS es superior al PDMS-1487-E sin embargo, el porcentaje de partículas no es suficiente para inducir la rugosidad adecuada y conseguir superhidrofobia

Table V-4: Composition and wettability of coatings from PDMS and *hard* organosilica.

Sample	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	CFA
PDMS-1487-E	106±1	--	✓
SM ⁷ _{ETH} -30-PDMS	124±1	--	✓
ST2-75-PDMS	157±2	12±2	✓
ST6-75-PDMS	157±2	10±2	✓

Por otro lado, los recubrimientos poliméricos de partículas ST2-75-PDMS y ST6-75-PDMS mostraron elevados θ_w e histéresis cercanas a 10°. Comparando estos valores con los obtenidos para S75-PDMS (Tabla V-2) se puede concluir que en este sistema no se aprecia el efecto de la nanotexturización de la superficie de la sílice (ST2 y ST6) en las propiedades de mojabilidad. A pesar de que la proporción de partículas en estas últimas muestras es elevada el recubrimiento continuo es mecánicamente estable ya que todavía existe suficiente polímero para ser entrecruzado de manera continua.

4. Propiedades ópticas y estabilidad mecánica de recubrimientos PDMS/sílice y PDMS/organosílice.

Antes de entrar en detalles sobre la transparencia y estabilidad mecánica es conveniente hacer hincapié en el espesor del recubrimiento. La Figura V-8 presenta una micrografía de SEM de la sección del recubrimiento A30-PDMS. El espesor medio obtenido es de alrededor de 10 μm . Como ya se ha comentado, mediante el método de deposición por bar-coating los espesores son mayores que mediante spin-coating o spray-coating según los procedimientos descritos en el Apéndice de Técnicas Instrumentales así, el espesor del recubrimientos obtenido por spin-coating A30-PMMA es de aproximadamente 1 μm . Por tanto, hay que tener en cuenta que el aumento del espesor contribuirá negativamente en las propiedades ópticas del recubrimiento cuando se compare con recubrimientos obtenidos a partir de otros sistemas.

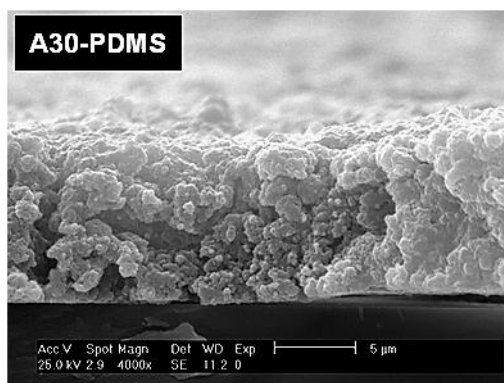


Figure V-8: SEM micrograph of the section of the coating A30-PDMS prepared by bar-coating.

En este apartado se presentan imágenes de los recubrimientos basados en PDMS. En los casos en los que la histéresis es superior a 0° , se puede captar la imagen de la gota de agua (teñida con azul de bromotimol) sobre el recubrimiento.

La Figura V-9 muestra la hidrofobia y transparencia de los recubrimientos compuestos basados en partículas de sílice sin tratar A20EG10-PDMS, A20EG10-PDMS-4 y A20EG10-PDMS-5 (ver Tabla V-1).



Figure V-9: Picture showing transparency and wettability of the coatings; A20EG10-PDMS, A20EG10-PDMS-4, and A20EG10-PDMS-5.

Al emplear PDMS-7 (A20EG10-PDMS-4 y A20EG10-PDMS-5) como matriz polimérica se logra aumentar la transparencia pero el ángulo de contacto disminuye, sobre todo si la dispersión de las partículas y el polímero se prepara en etanol (A20EG10-PDMS-5).

En la Figura V-10 se muestran las imágenes de los recubrimientos A30-PDMS, EG30-PDMS y A20EG10-PDMS.



Figure V-10: Picture showing transparency and wettability of the coatings; A30-PDMS, EG30-PDMS, and A20EG10-PDMS.

Al aumentar el tamaño de la partícula de sílice la transparencia del recubrimiento es mayor y comparable a la del polímero.

A30-PDMS es totalmente blanco. Si se reduce la proporción de A200 en el recubrimiento la transparencia aumenta (A20EG10-PDMS). Este resultado está relacionado con la fuerte interacción de las partículas de A200 con PDMS-1487 que, como ya se ha mencionado, da lugar a la formación de grandes aglomerados de partículas que origina la opacidad del recubrimiento

Se tomaron también fotografías de los recubrimientos a partir de PDMS y organosílices *duras*: ST2-75-PDMS y *blandas* C^{23}_{H1-t} -70-PDMS y C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH que se muestran en la Figura V-11.

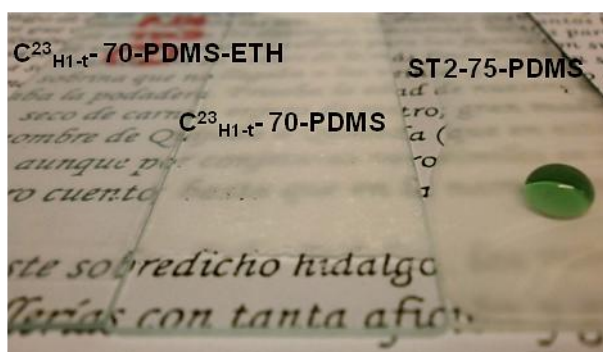


Figure V-11: Picture showing transparency and wettability of the coatings; ST2-75-PDMS, C^{23}_{H1-t} -70-PDMS, and C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH.

El recubrimiento ST2-75-PDMS es blanco ya que contiene un alto porcentaje en peso de organosílice de tamaño de partícula grande ($Z_{average} = 994$ nm ver Tabla III-5).

Los recubrimientos con C^{23}_{H1-t} manifiestan un comportamiento *pearl bouncing droplet* (por ello no es posible captar la imagen de una gota en reposo sobre el recubrimiento). Si se comparan las muestras C^{23}_{H1-t} -70-PDMS y C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH,

se aprecian importantes diferencias en transparencia aunque ambas contengan el mismo porcentaje de partículas. La dispersión en tolueno hace que los agregados de 481 ± 21 nm (en ETH) estén hinchados y además puedan mantener interacciones entre ellos dando lugar a una red. Al mismo tiempo, en este medio es posible que se produzca una modificación superficial posterior de estos agregados con PDMS-1478, produciendo la aglomeración de estos.

Por otro lado, la mezcla C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH con PDMS-7 se llevó a cabo en etanol donde no se forma una red y no hay interacción con el polímero. Al tener los agregados de C^{23}_{H1-t} dispersos de forma discreta se obtiene un recubrimiento de elevada transparencia.

La imagen de la Figura V-12 compara las propiedades ópticas de; P^7_{H1-t} -70-PDMS y P^7_{H1-t} -70-PMMA. La transparencia de los recubrimientos es elevada aunque ligeramente mayor en el caso del PMMA debido, probablemente, al menor espesor del recubrimiento. Esta figura también muestra la hidrofobia superficial de estos recubrimientos. Los θ_w son similares en ambas muestras aunque la histéresis del recubrimiento en PMMA es menor (Tabla V-3).

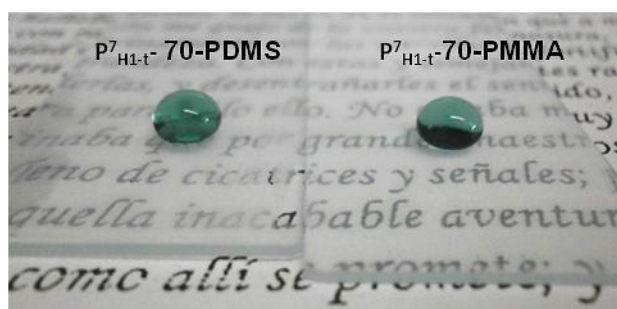


Figure V-12: Picture showing transparency and wettability of the coatings; P^7_{H1-t} -70-PDMS (bar-coating) and P^7_{H1-t} -70-PMMA (spin-coating).

La estabilidad mecánica de estos recubrimientos se evaluó cualitativamente mediante un simple test de adhesión del recubrimiento al soporte. Este test consiste en el empleo de una cinta adhesiva que se pega sobre el recubrimiento y después se retira (peeling-off). La Figura V-13 muestra el resultado de este test con imágenes tomadas antes y después de retirar la cinta adhesiva en tres muestras C^{23}_{H1-t} -70-PDMS, C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH y A20EG10-PDMS.

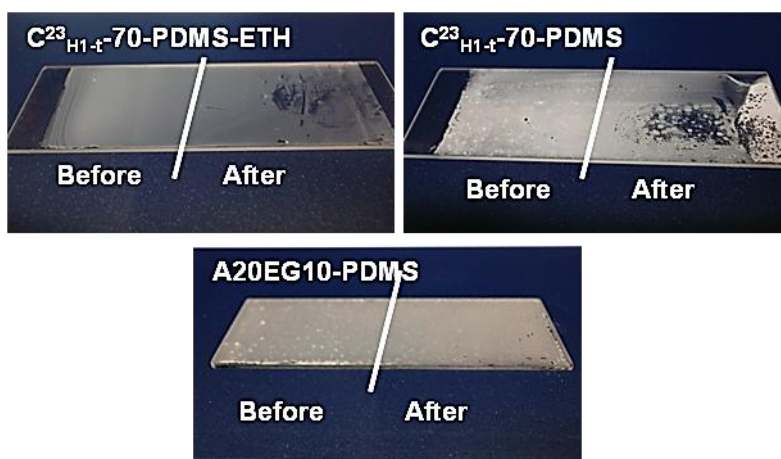


Figure V-13: Pictures of the coatings C^{23}_{H1-t} -70-PDMS, C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH, and A20EG10-PDMS before and after to peeling off with tape.

Uno de los recubrimientos que ofreció mayor estabilidad mecánica fue A20EG10-PDMS. Sin embargo recubrimientos como C^{23}_{H1-t} -70-PDMS ó C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH no mostraron una adecuada adhesión al soporte es decir, al retirar la cinta adhesiva, ésta separa el recubrimiento del soporte. La explicación de este resultado puede buscarse en la baja proporción de PDMS no interfacial que hay en estas muestras con alto contenido en organosílice lo que dificulta que se pueda producir un adecuado entrecruzamiento del polímero. Por otro lado, la muestra C^{23}_{H1-t} -70-PDMS-ETH era de esperar que mostrara unas pobres propiedades mecánicas por que a lo anterior se une el hecho de usar un oligómero como matriz continua.

5. Micro/nano compuestos de PDMS/sílice y PDMS/organosílice

Para completar el estudio de los sistemas compuestos de PDMS y sílice sin tratar se prepararon películas mediante colada o *casting* sobre un soporte de teflón a partir de las mismas mezclas empleadas para los recubrimientos. Después del proceso de curado, las películas de alrededor de 500 μm de espesor se despegaron del soporte. La caracterización de estos micro/nano compuestos se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

5.1. Determinación del porcentaje de cristalinidad en micro/nano compuestos de PDMS/sílice

En este apartado se muestra un estudio de las propiedades térmicas de los compuestos de PDMS mediante DSC. Debido a limitaciones técnicas del equipo empleado, no se pudo observar la T_g del PDMS (alrededor de $-115\text{ }^\circ\text{C}$) ya que la

temperatura inferior de barrido que se puede alcanzar es de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las condiciones de estos experimentos se encuentran detalladas en el Apéndice de Técnicas Instrumentales.

Inicialmente, se realizó un estudio sobre el efecto del curado y de la longitud de cadena del PDMS empleado sobre la cristalinidad. En la Figura V-14 se muestran los termogramas de los polímeros entrecruzados PDMS-1487-E, PDMS-57-E, PDMS-23-E y del polímero PDMS-1487. Se ha realizado un calentamiento desde $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura V-14 a) y un posterior enfriamiento en el mismo intervalo (Figura V-14b).

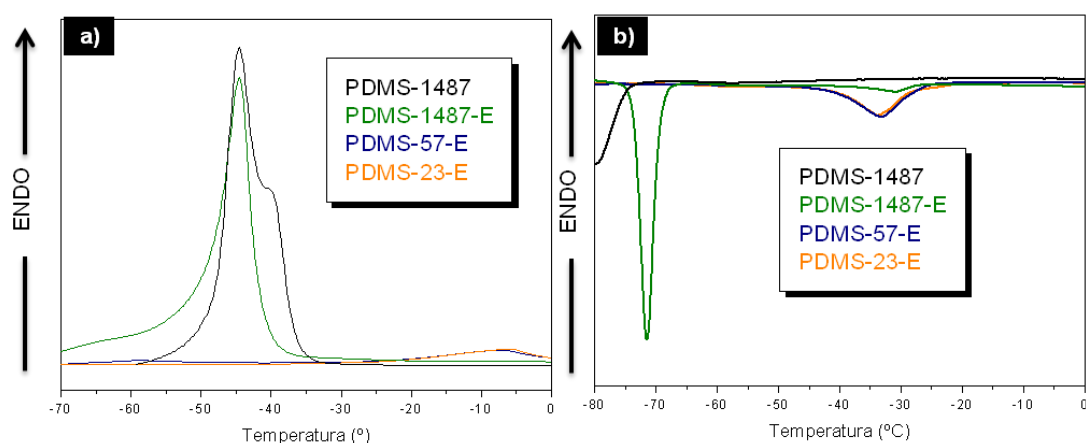


Figure V-14: DSC curves a) heating and b) cooling down of: PDMS-1487, PDMS-1487-E, PDMS-57-E, and PDMS-23-E.

En el PDMS-1487 aparecen una endoderma de fusión compuesta por un pico y un hombro cuyas posiciones son $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_f) y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente y se asocian a la fusión de dos tipos diferentes de cristales²¹, uno de ellos a menor temperatura correspondiente a cristales metaestables procedentes de la recristalización y el segundo se atribuye a cristales más perfectos ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). La cristalización aparece en torno a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_c).

El termograma para el mismo polímero entrecruzado (PDMS-1487-E), muestra un solo pico en el barrido de calentamiento alrededor de $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$. El pico a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ desaparece ya que, el entrecruzamiento impiden la movilidad de las cadenas para formar cristales más perfectos. El pico correspondiente a la cristalización se estrecha y desplaza a mayores temperaturas ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además aparece un pico pequeño pero ancho centrado en $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. El entrecruzamiento restringe la movilidad segmental, aumenta la T_g y por tanto, aumentan también T_c y T_f ²¹⁻²³. Si la longitud de cadena del PDMS que se entrecruza disminuye el área del pico de fusión y el de cristalización se reducen y las temperaturas T_f y T_c , se desplazan a valores mayores. Esto se debe a que cuanto más cortos son los segmentos entre puntos de entrecruzamiento, más se

reduce la movilidad segmental y por lo tanto la formación de cristales puede llegar incluso a desaparecer²¹.

Asimismo, se llevaron a cabo experimentos análogos para los micro/nano compuestos con sílice sin tratar. La Tabla V-5 recoge los correspondientes valores de T_f , T_c y el grado de cristalinidad (X_c) que se ha determinado mediante la Ecuación V-1,

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \times 100 \quad \text{[V-1]}$$

donde ΔH_f es el calor de fusión normalizado al porcentaje de polímero en la muestra y $\Delta H_{f100\%}$ es la entalpia de fusión de PDMS tomada de la literatura ($37,43 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)^{21,24}.

Table V-5: Thermal characterization of the composites from PDMS/silica.

Sample	T_f (°C)	T_c (°C)	X_c	$T_{\text{máx}}$ (°C)	% Residue (at 650 °C)
PDMS-1487	-45.4	<-80	72.2	329	40.4
PDMS-1487-E	-43,9	-71	56.8	400	32.4
A30-PDMS	-44,4	-69.8	20.5	351	75.6
EG30-PDMS	-44,3	-67.8	22.3	370	68
S30-PDMS	-44,5	-69.7	23.3	374	62
A20EG10-PDMS	-43,9	-65.8	21.6	377	70
A25EG5-PDMS	-44,1	-65.6	18.2	363	71
A20S10-PDMS	-43,5	-65.5	19.3	366	73
A25S5-PDMS	-43,9	-65.2	18.8	369	73

No se observan cambios importantes en T_f al introducir un 30% en peso de partículas en la matriz de PDMS, pero sí un ligero aumento en T_c , especialmente en las muestras donde se combinan dos tamaños de partícula, indicando un claro efecto nucleante. El efecto de añadir partículas es el mismo que al entrecruzar el polímero es decir, el porcentaje de cristalinidad disminuye.

Estas observaciones se manifiestan claramente en la Figura V-15 donde se muestran los termogramas de PDMS-1487-E y A30-PDMS en los cuales se observa

una disminución importante de la endoterma de fusión y exoterma de cristalización cuando se introducen las partículas de sílice en la matriz de PDMS.

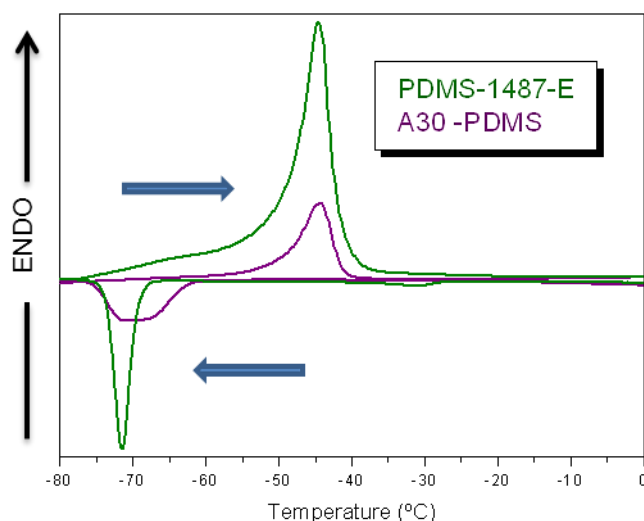


Figure V-15: DSC curves (heating and cooling) of PDMS-1487-E and A30-PDMS composite.

Los micro/nano compuestos tienen un grado de cristalinidad de alrededor de un 20% es decir, la mitad que el polímero curado y tres veces menor que el polímero sin entrecruzar. Por otro lado, parece que la presencia de A200 en la muestra provoca una mayor pérdida de cristalinidad, sobre todo si esta partícula se combina con un pequeño porcentaje de partículas de mayor tamaño. Una proporción del polímero no cristaliza debido a que la presencia de la sílice imposibilita que las cadenas de polímero cercanas a la superficie de la partícula se reorganicen y formen cristales²³⁻²⁵ es decir, lo mismo que pasa al entrecruzar.

El análisis térmico del compuesto C²³_{H_{1-t}}-70-PDMS no muestran cristalinidad ya que esta se inhibe por la gran proporción de partículas presentes.

5.2. Análisis termogravimétrico de micro/nano compuestos a partir de PDMS/sílice y PDMS/organosílice

Como parte de la caracterización de los compuestos se realizaron medidas de TGA en aire con los compuestos de la Tabla V-5. En esta tabla se muestran los valores de $T_{m\acute{a}x}$ y porcentaje de residuo obtenidos a partir de las medidas de TGA.

La Figura V-16 compara experimentos de TGA de PDMS-1487 y las muestras curadas PDMS-1487-E y A20EG10-PDMS.

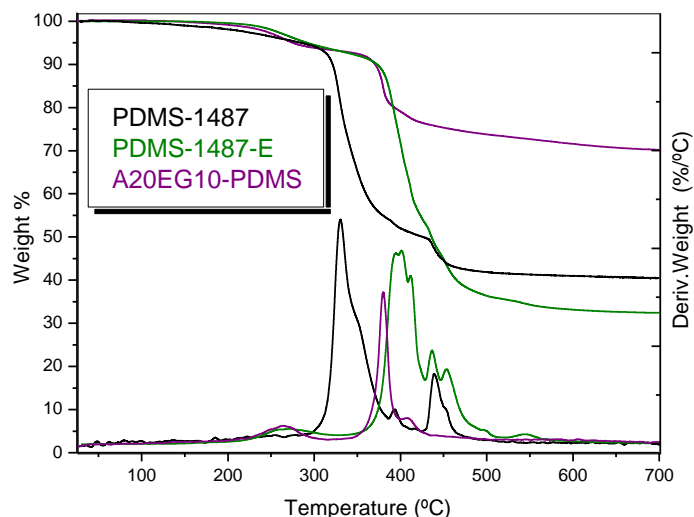


Figure V-16: TGA curves of PDMS-1487, PDMS-1487-E, and A20EG10-PDMS.

El curado del PDMS-1487 produce un aumento en la $T_{m\acute{a}x}$ de 70 °C aproximadamente, obteniendo además, un menor valor de residuo. Este resultado se debe a que los puntos de entrecruzamiento entorpecen la despolimerización y aumentan así la estabilidad térmica.

Cuando se introducen las partículas, la $T_{m\acute{a}x}$ disminuye por lo que la degradación térmica del PDMS entrecruzado se acelera sobre todo cuando el A200 está presente. Debido a la interacción del PDMS con la superficie de estas partículas se podría estar reduciendo el porcentaje de entrecruzamiento del PDMS y por lo tanto la estabilidad disminuye.

Por otro lado y teniendo en cuenta que el PDMS no se degrada completamente los residuos obtenidos para las mezclas no son coherentes. Sin embargo, este hecho puede explicarse observando las curvas de TGA de la Figura V-16. Alrededor de 270 °C aparece una pérdida de un 7-8% en peso en la muestra A20EG10-PDMS así como en PDMS entrecruzado. Como se ha comentado estas muestras se preparan a partir de dispersiones en tolueno. El tolueno se evapora hasta contener un 25% en peso en la mezcla final e inmediatamente después se añade el entrecruzante y el catalizador. Esta pérdida que aparece a menores temperaturas que la despolimerización del PDMS, puede ser consecuencia de la eliminación del catalizador, entrecruzante y tolueno retenidos en la red del compuesto que se forma. Por lo tanto, además de la pérdida correspondiente al polímero, hay que tener en cuenta la eliminación sobre todo del disolvente a la hora de evaluar el residuo obtenido.

6. Conclusiones

En este capítulo se han preparado recubrimientos basados en micro/nano compuestos de PDMS y partículas de sílice siguiendo el mismo procedimiento experimental que en el capítulo anterior pero añadiendo un etapa final de curado. Las partículas de sílice empleadas son las comerciales A200, EG50 y sintetizada en el laboratorio S4 y las modificadas superficialmente de los Capítulos I y III (*blandas* y *duras*). A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Las condiciones experimentales óptimas para la preparación de recubrimientos con PDMS son: el empleo de PDMS-1487 como matriz continua, tolueno como disolvente y bar-coating como método de deposición ya que, con este método se alcanzan los espesores necesarios para un curado continuo del PDMS.
- La hidrofobia de los recubrimientos está gobernada por la interacción de la sílice con el PDMS. La rugosidad que aportan las partículas de sílice a la matriz de PDMS juega un papel fundamental en la mojabilidad superficial. A30-PDMS es el único recubrimiento a partir de sílices sin modificar que exhibe superhidrofobia y es el que mostró las mayores rugosidades en todas las escalas. Como consecuencia de los valores elevados de R_q y del carácter hidrófobo del PDMS, los recubrimientos compuestos preparados con este polímero y sílices sin modificar muestran mayores valores de ángulo de contacto en agua que los correspondientes recubrimientos a partir de PMMA, sin embargo, la transparencia de los primeros es considerablemente menor.
- Cuando son las organosílices las que se introducen en el PDMS, se requiere una mayor proporción de partículas para lograr una topografía adecuada. Además, la transparencia y estabilidad mecánica de estos recubrimientos disminuye en comparación a los correspondientes recubrimientos a partir de PMMA. Se ha demostrado que se puede mejorar las propiedades ópticas de estos recubrimientos usando etanol como disolvente y PDMS-7 como matriz continua pero, desafortunadamente se ha comprobado que las propiedades del recubrimiento no son adecuadas debido tanto al alto contenido en organosílice necesario como al uso del oligómero PDMS-7 como matriz continua.
- Comparando los recubrimientos de PDMS con organosílices con los correspondientes en PMMA se obtienen comportamientos frente al agua similares pero, la transparencia y la estabilidad mecánica son mayores en el caso de los recubrimientos de PMMA, debido a las diferencias en las interacciones partícula/polímero en ambas matrices.

- No ha sido posible reunir superhidrofobia, transparencia y estabilidad mecánica en un mismo recubrimiento basado en estos sistemas. Esto se debe a la fuerte interacción del PDMS con la superficie de la sílice que reduce considerablemente la fracción de polímero no interfacial y aumenta el tamaño de los aglomerados de PDMS/sílice, dificultando así la formación de una fase continua y reduciendo la transparencia. Esta última se ve también comprometida debido al elevado espesor de los recubrimientos.
- El análisis térmico de los micro/nano compuestos de PDMS revela que la sílice reduce la cristalinidad y produce una desestabilización térmica del polímero después de su curado.

7. Bibliografía

- (1) Cortese, B.; D'Amone, S.; Manca, M.; Viola, I.; Cingolani, R.; Gigli, G.: Superhydrophobicity due to the hierarchical scale roughness of PDMS surfaces. *Langmuir* **2008**, *24*, 2712-2718.
- (2) de Givenchy, E. T.; Amigoni, S.; Martin, C.; Andrada, G.; Caillier, L.; Geribaldi, S.; Guittard, F.: Fabrication of superhydrophobic PDMS surfaces by combining acidic treatment and perfluorinated monolayers. *Langmuir* **2009**, *25*, 6448-53.
- (3) Im, M.; Im, H.; Lee, J. H.; Yoon, J. B.; Choi, Y. K.: A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1401-1404.
- (4) Khorasani, M. T.; Mirzadeh, H.; Kermani, Z.: Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: Morphology study. *Applied Surface Science* **2005**, *242*, 339-345.
- (5) Khorasani, M. T.; Mirzadeh, H.; Sammes, P. G.: Laser induced surface modification of polydimethylsiloxane as a super-hydrophobic material. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47*, 881-888.
- (6) Lee, S. E.; Lee, D.; Lee, P.; Ko, S. H.; Lee, S. S.; Hong, S. U.: Flexible superhydrophobic polymeric surfaces with micro-/nanohybrid structures using black silicon. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298*, 311-317.
- (7) Nayak, B. K.; Caffrey, P. O.; Speck, C. R.; Gupta, M. C.: Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing. *Applied Surface Science* **2013**, *266*, 27-32.
- (8) Pokroy, B.; Epstein, A. K.; Persson-Gulda, M. C. M.; Aizenberg, J.: Fabrication of bioinspired actuated nanostructures with arbitrary geometry and stiffness. *Advanced materials* **2009**, *21*, 463-469.
- (9) Stanton, M. M.; Ducker, R. E.; MacDonald, J. C.; Lambert, C. R.; Grant McGimpsey, W.: Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *367*, 502-508.
- (10) Sun, M.; Luo, C.; Xu, L.; Ji, H.; Ouyang, Q.; Yu, D.; Chen, Y.: Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir* **2005**, *21*, 8978-8981.

- (11) Vlachopoulou, M. E.; Kokkoris, G.; Cardinaud, C.; Gogolides, E.; Tserepi, A.: Plasma etching of poly(dimethylsiloxane): Roughness formation, mechanism, control, and application in the fabrication of microfluidic structures. *Plasma Processes and Polymers* **2013**, *10*, 29-40.
- (12) Yong, J.; Chen, F.; Yang, Q.; Zhang, D.; Bian, H.; Du, G.; Si, J.; Meng, X.; Hou, X.: Controllable adhesive superhydrophobic surfaces based on PDMS microwell arrays. *Langmuir* **2013**, *29*, 3274-3279.
- (13) He, Z.; Ma, M.; Lan, X.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6435.
- (14) He, Z.; Ma, M.; Xu, X.; Wang, J.; Chen, F.; Deng, H.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Fabrication of superhydrophobic coating via a facile and versatile method based on nanoparticle aggregates. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 2544-2550.
- (15) Manoudis, P. N.; Tsakalof, A.; Karapanagiotis, I.; Zuburtikudis, I.; Panayiotou, C.: Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*, 1322-1328.
- (16) Xu, Q. F.; Wang, J. N.; Sanderson, K. D.: A general approach for superhydrophobic coating with strong adhesion strength. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5961-5966.
- (17) Gao, N.; Yan, Y. Y.; Chen, X. Y.; Mee, D. J.: Superhydrophobic surfaces with hierarchical structure. *Materials Letters* **2011**, *65*, 2902-2905.
- (18) Basu, B. J.; Dinesh Kumar, V.; Anandan, C.: Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane- silica nanocomposite coating system. *Applied Surface Science* **2012**, *261*, 807-814.
- (19) van Der Weij, F. W.: The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers. *Die Makromolekulare Chemie* **1980**, *181*, 2541-2548.
- (20) Bajaj, P.; Varshney, S. K.: Crosslinking of polydimethylsiloxane diol blended with poly(dimethylsiloxane-b-styrene-b-dimethylsiloxane). *Polymer* **1981**, *22*, 372-376.
- (21) Aranguren, M. I.: Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. *Polymer* **1998**, *39*, 4897-4903.
- (22) Delor-Jestin, F.; Tomer, N. S.; Singh, R. P.; Lacoste, J.: Durability of crosslinked polydimethylsiloxanes: The case of composite insulators. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9*.
- (23) Stevenson, I.; David, L.; Gauthier, C.; Arambourg, L.; Davenas, J.; Vigier, G.: Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer* **2001**, *42*, 9287-9292.
- (24) Fragiadakis, D.; Pissis, P.; Bokobza, L.: Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer* **2005**, *46*, 6001-6008.
- (25) Patwardhan, S. V.; Taori, V. P.; Hassan, M.; Agashe, N. R.; Franklin, J. E.; Beaucage, G.; Mark, J. E.; Clarson, S. J.: An investigation of the properties of poly(dimethylsiloxane)-bioinspired silica hybrids. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 167-178.

CAPÍTULO VI

APLICACIONES DE LOS SISTEMAS DESARROLLADOS



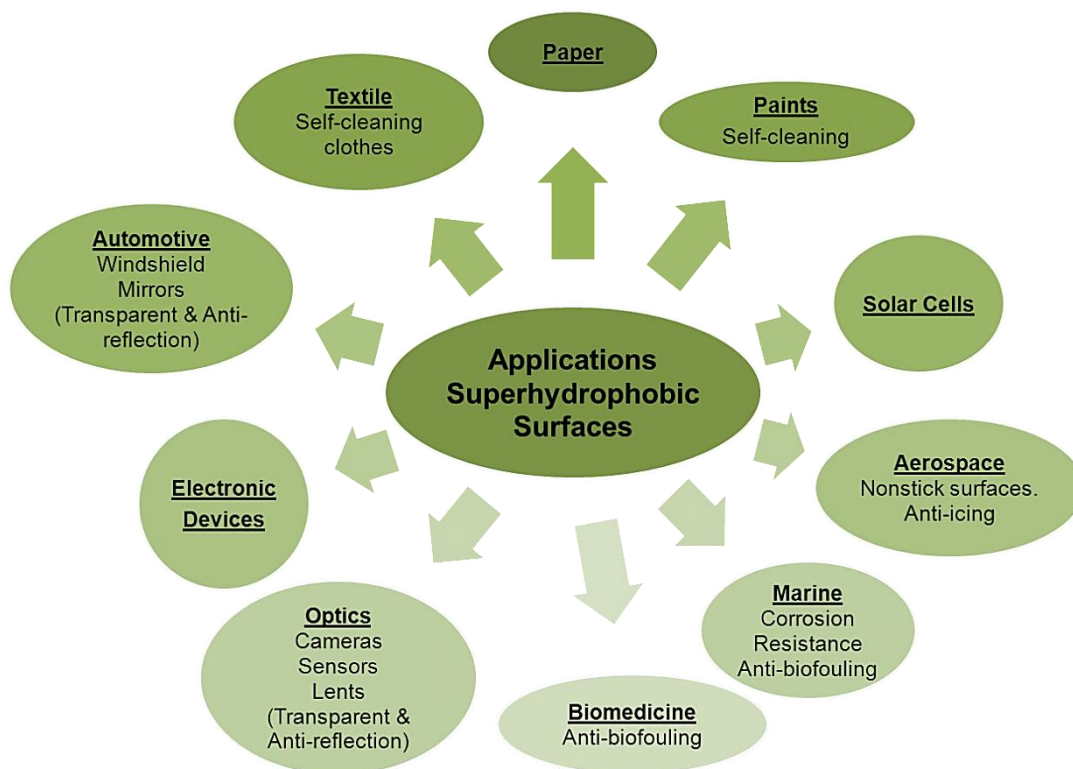
Contenido:

1. Introducción	238
2. Superficies superhidrófobas. Versatilidad del método en diferentes soportes	241
3. Microfibras de celulosa hidrófobas	242
4. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de polifluoreno (PFO) y organosílice	246
4.1. Síntesis y caracterización de PFO.....	247
4.2. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de PFO y organosílice sobre soporte de vidrio.....	250
4.3. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de PFO y organosílice sobre soportes de celulosa.....	256
4.4. Nanocompuestos de PFO y organosílice.	262
5. Pinturas auto-limpiables.....	264
6. Conclusiones	267
7. Bibliografía	267

1. Introducción.

En los últimos años, el estudio y la obtención de superficies superhidrófobas ha generado un gran interés debido a sus posibles aplicaciones que se han resumido en el Esquema VI-1.

Scheme VI-1: Some applications of superhydrophobic surfaces.



Los textiles superhidrófobos no sólo requieren repelencia al agua, sino también deben ser biocompatibles, no tóxicos y cómodos. Uno de los intentos de fabricar textiles superhidrófobos es tejer fibras de baja energía superficial con micro/nano estructuras. Por ejemplo, Ma *et al.*¹ fabricaron fibras de poli(caprolactona) y copolímeros de bloque estireno-dimetilsiloxano mediante electrospinning. La mojabilidad de la superficie de la tela se puede controlar fácilmente. Otra estrategia para fabricar textiles superhidrófobos es modificar la superficie de fibras tradicionales. Entre las fibras textiles naturales cabe destacar el algodón por su amplio uso. Las fibras de algodón representan la forma más pura de la celulosa conteniendo más de un 90% de este glúcido. La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza y merece una atención especial debido al creciente interés medioambiental del uso de fuentes renovables y materiales biodegradables.

En 2008, el grupo de investigación del profesor Hess modificó la superficie de fibras de celulosa de un papel convencional mediante plasma, consiguiendo superficies de papel superhidrófobas². Sin embargo, el método de modificación de la superficie de fibras de celulosa más aplicado es el método sol-gel, mediante el cual se crean estructuras jerarquizadas sobre las fibras dotándolas así de superhidrofobia³⁻¹⁵. En la mayoría de estos trabajos, se emplean partículas coloidales de sílice que pueden interaccionar a través de enlaces de hidrógeno con la superficie hidroxilada de la celulosa. En un primer paso, estas partículas se depositan sobre la superficie de las fibras y posteriormente se lleva a cabo una modificación superficial de la sílice empleando generalmente compuestos fluorados que contribuyen a rebajar la energía superficial. Frecuentemente, esta última modificación se realiza mediante un proceso de inmersión de las fibras modificadas en una disolución en la que está presente el agente químico de hidrofobización que posee baja energía superficial. Los ángulos de contacto presentados en estos trabajos son mayores de 150° pero su histéresis casi nunca se menciona.

Otra interesante aplicación de superficies con repelencia al agua, es su capacidad tanto de proteger las superficies exteriores contra el agua, la corrosión y la radiación solar como de prevenir la formación y/o adhesión del hielo (anti-icing)^{16,17}. Esta última propiedad es interesante por ejemplo para la construcción de edificios o en ingeniería aeroespacial ya que, la congelación del agua induce al debilitamiento mecánico de las estructuras.

El revestimiento de dispositivos y equipos biomédicos con materiales auto-limpiables evita la adherencia y el crecimiento de bacterias o de virus (anti-biofouling)¹⁸⁻²⁰. Las estructuras marinas, como plataformas, muelles y cascos de buques están sujetos a una diversa y severa contaminación biológica. El uso de recubrimientos superhidrófobos y antiincrustantes en la industria marina es especialmente atractivo para prevenir la colonización de organismos marinos no deseados sobre las superficies sumergidas, que suelen ser metálicas²¹⁻²³. Además de la contaminación biológica, se puede mejorar la resistencia a la oxidación y corrosión de estas superficies alargando así su vida útil.

Otros sectores con posibles aplicaciones son la industria óptica y automovilística. Si la superhidrofobia se combina con la transparencia en una misma superficie y además muestra propiedades anti-reflectantes, este material sería un excelente candidato para recubrir lunas o espejos de coches o lentes y cámaras.

Asimismo, la durabilidad de la pintura en superficies exteriores también es una aplicación atractiva²⁴⁻²⁷ e incluso la obtención de pinturas auto-limpiables.

Por otro lado, existe un importante interés en el sector energético, en particular en la producción de placas solares. Las superficies auto-limpiables pueden ser de gran utilidad para mejorar la eficiencia de las células solares ya que evitarían la acumulación de suciedad, siendo este uno de los principales problemas que les afectan y que disminuyen su eficiencia con el tiempo²⁸.

Los materiales con excelente repelencia al agua son atractivos como recubrimientos impermeables para dispositivos electrónicos sensibles a la humedad. Rühle *et al.*²⁹ recubrieron la superficie de un sensor de gas con un material superhidrófobo obteniendo una disminución de la conductividad de la superficie del dispositivo electrónico debido a una reducción de adsorción de agua de la superficie. Esto aumenta la especificidad y por consiguiente la sensibilidad del sensor.

Actualmente, la superhidrofobia se intenta combinar con las propiedades de polímeros conjugados como luminiscencia y/o conductividad³⁰⁻³⁵. Estos nuevos materiales constituyen la base de la electrónica altamente hidrófoba, aún por venir. Su empleo en células fotovoltaicas aumentaría el tiempo de vida de los actuales sistemas sin influir en las propiedades electrónicas.

Otro tipo de aplicaciones consiste en patrones de mojabilidad es decir, fases con distinto comportamiento frente al agua, que constan de superficies superhidrófobas sobre las que se distribuyen dominios basados en materiales hidrofílicos o superhidrofílicos. Al añadir gotas de agua sobre este tipo de superficies, estas tienen preferencia por las franjas hidrófilas pudiendo usarse para transporte de líquidos o en la recolección de agua^{36,37}.

En numerosos casos, las superficies superhidrófobas son oleófilas. La combinación de estas dos propiedades hace que este tipo de superficies sea interesante en la separación de agua y aceite³⁸. Un ejemplo en el que se muestra la eficacia en la separación de líquidos inmiscibles es el desarrollado por Ionov *et al.*³⁹. Ellos diseñaron canales de microfluidos inteligentes recubriendo las paredes de dichos canales con un polímero tipo *brush* en gradiente de composición química. El resultado es una mojabilidad tipo *interruptor* o *switchable wettability*.

En definitiva, existe un gran abanico de posibles aplicaciones prácticas donde la superhidrofobia juega un papel fundamental.

A lo largo de esta Memoria se han presentado diversas estrategias para lograr superficies superhidrófobas que, en numerosas ocasiones son transparentes y muestran una buena estabilidad mecánica pudiendo así proporcionar un servicio en gran parte de los sectores descritos anteriormente.

En la primera parte de este capítulo, las superficies superhidrófobas obtenidas se aplicarán a varios soportes, demostrando la versatilidad de los métodos seguidos

para su elaboración. Además, este último capítulo está dedicado al desarrollo de superficies superhidrófobas para aplicaciones específicas. Una de estas aplicaciones consiste en la fabricación de microfibras de celulosa (MFC) hidrófobas mediante un simple proceso de inmersión de dichas fibras en una dispersión de una organosílice *blanda*.

Por otro lado, se han preparado superficies superhidrófobas y luminiscentes a partir de polifluoreno (PFO) y organosílices. Los soportes empleados para esta aplicación han sido tanto vidrio y papel convencional como membranas de acetato/nitrato de celulosa.

Finalmente, se ha introducido la misma organosílice *blanda*, que se ha utilizado en los casos anteriores, en una pintura comercial de automoción con el fin de conseguir un comportamiento auto-limpiable.

2. Superficies superhidrófobas. Versatilidad del método en diferentes soportes

El primer objetivo de este capítulo es demostrar que los recubrimientos descritos a lo largo de esta Memoria son potencialmente aplicables sobre cualquier soporte.

La organosílice seleccionada para este propósito es P^7_{H1-t} ya que muestra las mejores propiedades de transparencia y la estabilidad mecánica del recubrimiento P^7_{H1-t} -50-PMMA es adecuada.

En la Figura VI-1 se presentan unas imágenes en las que se muestra una gota de agua teñida y depositada sobre recubrimientos preparados a partir de P^7_{H1-t} en diversos soportes. Además de vidrio, se han elegido películas de polimetacrilato de metilo (PMMA), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Asimismo, esta organosílice se ha depositado también en forma de recubrimiento sobre papel de filtro convencional (Whatman) y membranas de acetato/nitrato de celulosa.



Figure VI-1: Images showing the appearance of superhydrophobic coatings prepared by spin-coating and spray-coating on glass, PMMA, PE, and Whatman paper.

Las imágenes de la Figura VI-1 manifiestan el comportamiento superhidrófobo de los recubrimientos. Sobre papel, la histéresis obtenida es ligeramente superior que para el

resto de los soportes ya que éste, es el único soporte poroso y posiblemente el recubrimiento no sea perfectamente continuo.

La mezcla aplicada sobre la película de PE, que tiene 80 μm de espesor, corresponde a $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA}$. En la imagen se evidencia una adecuada estabilidad mecánica del recubrimiento. Al doblar la película de este polímero flexible, el recubrimiento se mantiene intacto conservando sus propiedades frente al agua.

Se ha llevado a cabo el análisis termogravimétrico en aire de esta última muestra y de una película de PE con el mismo espesor como referencia. Las curvas de TGA de PE y $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA-PE}$ se muestran en la Figura VI-2. La diferencia de residuos obtenidos para estas dos muestras es de alrededor de un 1% superior para $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA-PE}$

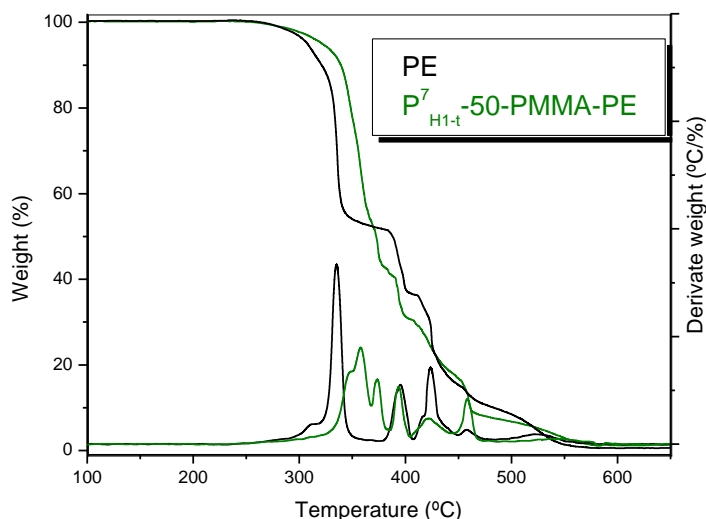


Figure VI-2: TGA curves in air of PE film (black) and $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA-PE}$ (green).

Se observa un retraso en la degradación térmica del PE en unos 20 $^{\circ}\text{C}$ al recubrir este film con $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA}$. Por lo tanto, además de dotarla de superhidrofobia, se ha logrado aumentar la estabilidad térmica de la película de PE recubriéndolo con $\text{P}^7_{\text{H1-t}}\text{-50-PMMA}$. Este hecho puede ser debido a que el recubrimiento retarda la difusión del oxígeno.

3. Microfibras de celulosa hidrófobas

Se ha llevado a cabo la hidrofobización de microfibras de celulosa (MFC) mediante la modificación superficial de las fibras con la organosílice $\text{P}^7_{\text{H1-t}}$.

Las MCF han sido suministradas por el grupo del Prof. Lars Berglund del KTH, Royal Institute of Technology de Estocolmo. Las MFC se encuentran en dispersión en

agua Milli-Q. El contenido de MFC en agua es de alrededor de un 1,3% en peso. Con esta concentración las MFC se encuentran muy agregadas. Para realizar una modificación efectiva de la superficie de las fibras es necesario conseguir inicialmente una adecuada desagregación de las mismas. Para ello, la primera etapa de este trabajo consiste en dispersar las microfibras empleando un potente dispositivo de sonicación (UP400S Hielscher). La dispersión inicial de las MFC se diluyó 5 y 10 veces obteniendo una proporción final en peso de las MFC en dispersión de 0,26 y 0,13%, respectivamente. Con el objetivo de minimizar y en lo posible evitar la ruptura de las microfibras por sonicación, esta se aplicó en tres etapas de 5 minutos de duración cada una y a 100 W de potencia. Las dispersiones diluidas y sonicadas de MFC se liofilizaron para eliminar el agua. En la Figura VI-3 se muestran imágenes de SEM de estas dos dispersiones después del tratamiento; MFC-1 (0,26% en peso de MFC) y MFC-2 (0,13% en peso de MFC). Como se ve en la figura, si se parte de una dispersión con un 0,13% en peso de MFC se consigue una desagregación más efectiva de las fibras por lo que, se partirá de estas microfibras para los posteriores tratamientos.

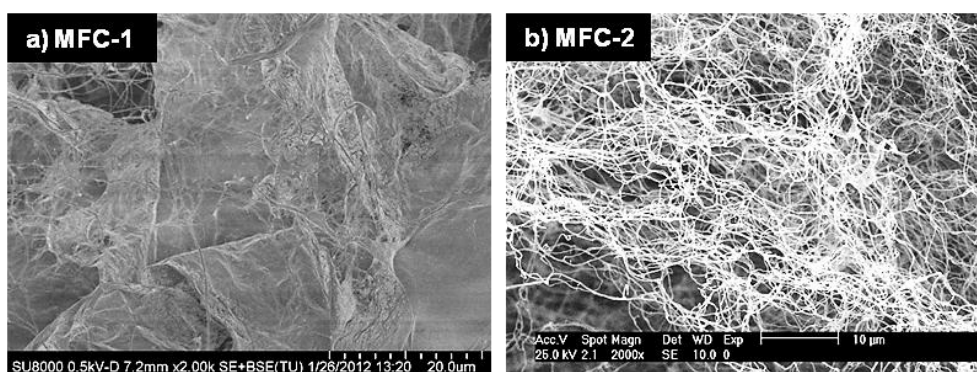


Figure VI-3: SEM micrographs of a) MFC-1 (0.26 wt%) and b) MFC-2 (0.13wt%).

A continuación se sumergió un fragmento de MFC-2 de 1,3 mg de peso en una dispersión de organosílice P^7_{H1-t} en IPA. En la Tabla VI-1 se muestran los diferentes ensayos que se han llevado a cabo variando la proporción en peso de la organosílice en dispersión. Las fibras modificadas se designan en la tabla como MFC2M. La duración del proceso de inmersión fue de aproximadamente 30 segundos, excepto para MFC2M-3 que se amplió 30 segundos más. Finalmente, las MFC modificadas se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas.

Table VI-1: Weight percentages of MFC and P^7_{H1-t} in dispersions which have been subsequently employed to prepare the cellulose hybrids.

Sample	wt% dispersion MFC	wt% P^7_{H1-t} in dispersion
MFC-1	0.26	0
MFC-2	0.13	0
MFC2M-1	0.13	3
MFC2M-2	0.13	0.6
MFC2M-3	0.13	0.1

La Figura VI-4 muestra las micrografías de SEM tomadas de las MFC modificadas comparadas con las microfibras originales, MFC-2. En las imágenes se aprecia el resultado de la modificación tras el proceso de inmersión. La organosilíce se localiza sobre la superficie de las fibras sin embargo, con una proporción del 3% en peso de P^7_{H1-t} , como es el caso de MFC2M-1 se observa que una gran proporción de partículas modificadas de sílice se encuentran agregadas, aglomerando a su vez las fibras de celulosa. A medida que esta proporción disminuye, la agregación de las fibras de celulosa se reduce, no obstante la modificación superficial sigue siendo efectiva.

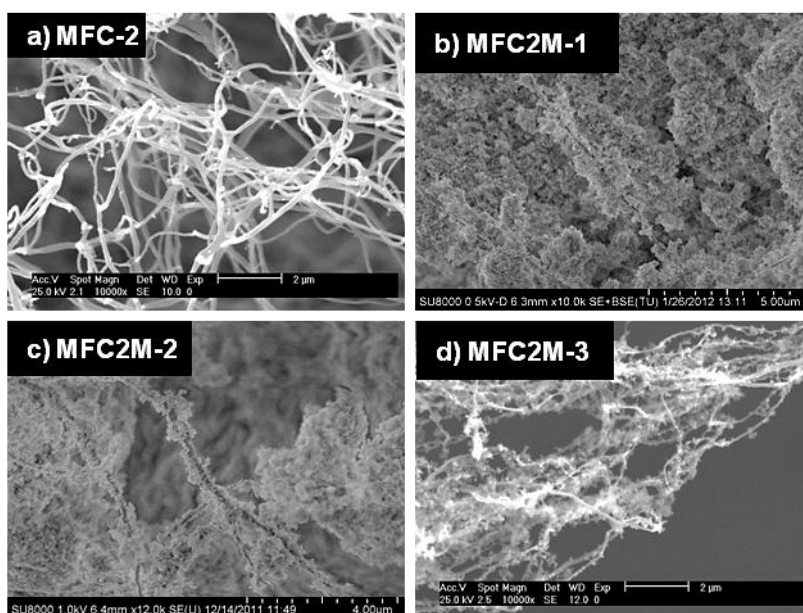


Figure VI-4: SEM images of a) MFC-2, b) MFC2M-1, c) MFC2M-2, and d) MFC2M-3.

En la Figura VI-5 se muestra el comportamiento en agua de MFC-2 y MFC2M-3. Mientras que la red de fibras de celulosa se disgrega en agua, la modificación superficial de estas en el híbrido MFC2M-3 hace que el fragmento flote en agua como se muestra en el vial de la izquierda, evidenciando la hidrofobización de las MFC.

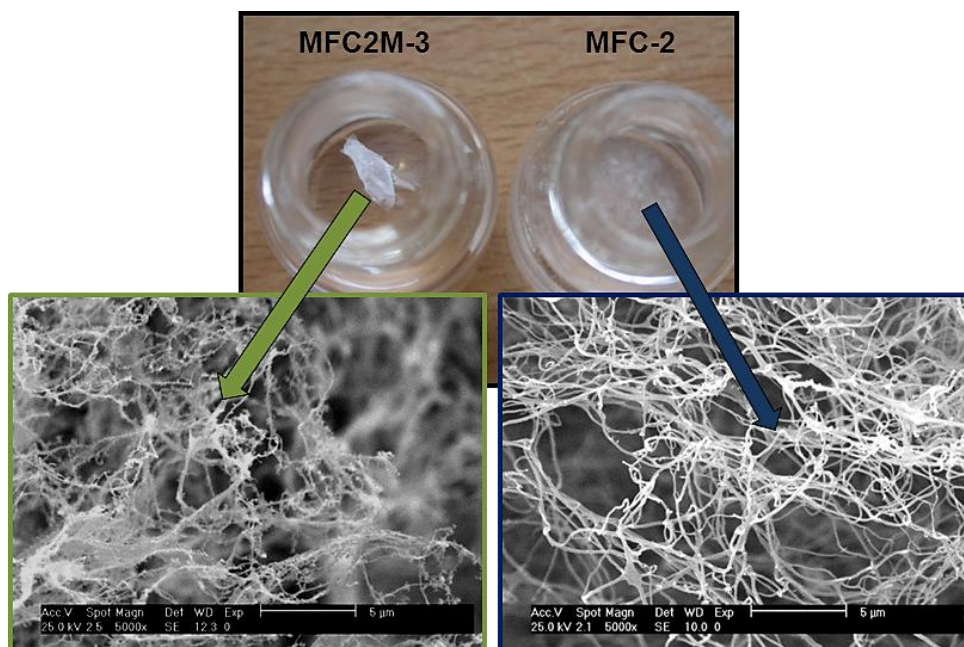


Figure VI-5: Image showing water behaviour of MFC-2 and MFC2M-3 and their corresponding SEM micrographs.

Para completar el estudio de la modificación superficial de MFC se ha evaluado la estabilidad térmica de estas muestras mediante experimentos de TGA. La Figura VI-6 muestra las curvas de TGA de MFC-2 y MFC2M-3. Mediante la diferencia del valor de los residuos se puede estimar la proporción de organosílice P_{H1-t}^7 en la muestra. La muestra MFC2M-3 contiene aproximadamente un 17% en peso de organosílice. En los termogramas se observa una pequeña pérdida de peso a temperaturas menores de 200 °C en MFC2M-3 que no aparece en MFC-2 ni en las organosílices (ver apartado 4 del Capítulo I). Esta pérdida de peso se puede atribuir al disolvente empleado para dispersar la organosílice: IPA. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por lo que es seguro que el disolvente no se haya eliminado por completo. La comparación de las curvas de degradación indica que la introducción de esta proporción de partículas en la red de fibras de celulosa apenas modifica la estabilidad térmica de las MFC.

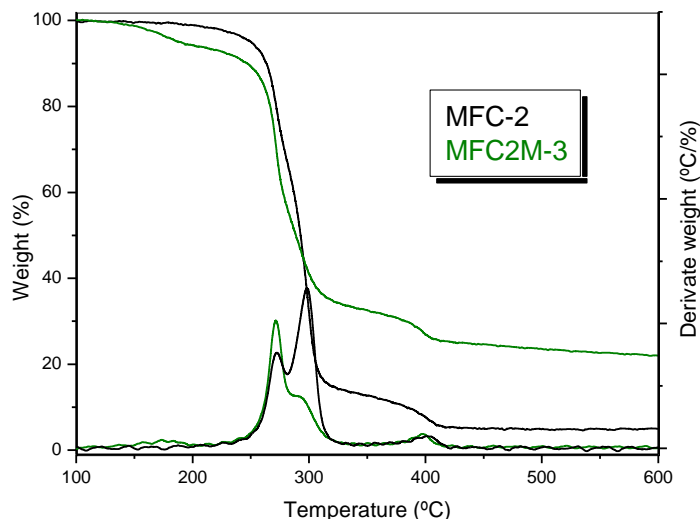


Figure VI-6: TGA curves in air of MFC-2 (black) and MFC2M-3 (green).

4. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de polifluoreno (PFO) y organosílice

Actualmente existe una gran tendencia hacia el diseño de materiales multifuncionales. Uno de los sectores que muestra más interés en este tipo de materiales es la electrónica. La sensibilidad de los dispositivos electrónicos a la humedad causa el deterioro o incluso daños irreparables en el sistema. En este campo, la superhidrofobia aportaría grandes beneficios.

Los polímeros conjugados, como el polifluoreno (PFO), son materiales muy prometedores para el desarrollo de sensores fluorescentes^{40,41} debido a su alta eficiencia cuántica y elevada fotoluminiscencia, pero además, también pueden actuar como *cables moleculares* debido a sus buenas propiedades de transporte de carga, convirtiéndose en un candidato interesante en optoelectrónica⁴² como por ejemplo, en diodos emisores de luz (OLED)s^{43,44} o células fotovoltaicas (OPV)s^{45,46}.

Este apartado es el inicio de un trabajo coordinado con otra línea de investigación del grupo; *“Processable multiscale conjugated polymer hybrid material with enhanced electronic properties and water-repellency”* y está dedicado a la obtención de recubrimientos a partir de PFO y organosílices (P⁷_{H1-t}) con el fin de combinar superhidrofobia y luminiscencia.

A pesar de sus excelentes propiedades ópticas, razonable estabilidad química y fácil procesabilidad, las propiedades mecánicas del PFO no son adecuadas en determinadas aplicaciones ya que los films preparados a partir de este son frágiles.

Con el objetivo de facilitar el manejo del polímero, este se ha soportado en diversos sustratos.

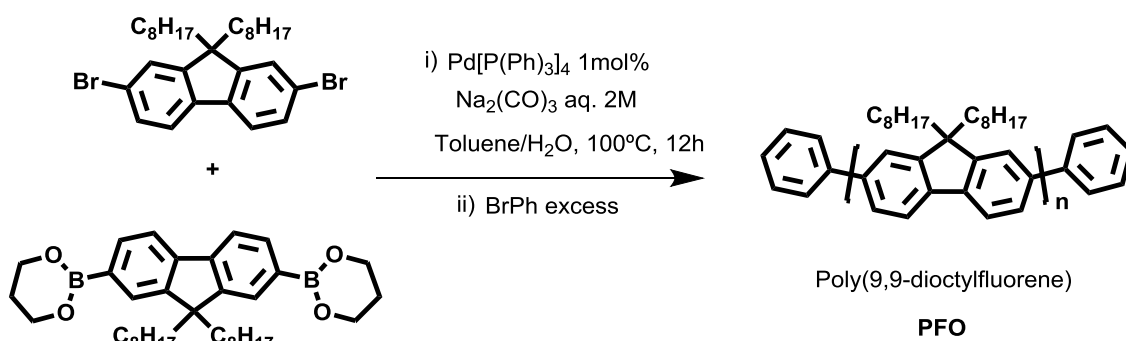
Este apartado está dividido en cuatro subapartados; el primero de ellos describe la síntesis y caracterización del PFO empleado. Los dos siguientes responden a los diferentes soportes estudiados: vidrio y celulosa y en el último se evalúan las propiedades térmicas de los nanocompuestos a partir de PFO y organosílice.

4.1. Síntesis y caracterización de PFO

Antes de presentar los resultados de las superficies obtenidas, se ha creído conveniente realizar una breve descripción de la síntesis del polímero conjugado que se ha utilizado.

La síntesis y caracterización de PFO se ha estudiado previamente en la literatura, siendo uno de los polímeros emisores de luz más importantes en la región del azul⁴⁷⁻⁵¹. En este trabajo, la polimerización del monómero: 9,9-dioctilfluoreno (PDF) se ha llevado a cabo mediante una reacción de acoplamiento cruzado (*cross coupling*) en la que se ha empleado un catalizador comercial de paladio con ligandos tipo fosfina. En el Esquema VI-2 se muestran las condiciones de la síntesis que es comúnmente conocida como la reacción de Suzuki-Miyaura⁵².

Scheme VI-2: Synthetic route of Poly (9,9-dioctylfluorene) used in this work.



Todos los disolventes tienen la certificación de grado ACS (> 95%) y se compraron a la empresa Sigma-Aldrich. El tolueno se degasificó con nitrógeno durante 16 h bajo agitación y se destiló en atmósfera inerte sobre sodio. El disolvente se almacenó sobre tamiz molecular de 3 Å preactivado antes de ser usado para la polimerización⁵³.

Los reactivos 9,9-dioctil-2,7-dibromofluoreno, 9,9-dioctilfluoreno-2,7-bis (1,3-propanodiol) éster de ácido borónico, Aliquat 336, carbonato de sodio (Na_2CO_3 , *Reagent Plus* 99,95%) y *tetrakis*(trifenilfosfina)-paladio (0) (99,9+%-Pd), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)]_4$, fueron suministrados por Sigma-Aldrich y usados sin tratamientos previos.

Dentro de una cámara seca se añadieron en un matraz de fondo redondo de 50 mL: 9,9-Dioctil-2,7-dibromofluoreno (1 mmol, 0,548 g); 9,9-dioctilfluoreno-2,7-bis(1,3-propanodiol) éster de ácido borónico (1,05 mmol, 0,586 g); *tetrakis*(trifenilfosfina)-paladio (0), $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$, 1 mol% (0,01 mmol, 11,56 mg); Aliquat 336 (0,1 mmol, 40,5 mg) y 18 mL de tolueno seco. Se conectó un condensador provisto con un septum. Fuera de la cámara seca se inyectaron 12 mL de una disolución acuosa de Na_2CO_3 (2 M) y se calentó a reflujo (100 °C) durante 12 h. Pasado este tiempo, se inyectó 1 mL de una disolución de bromobenceno en tolueno seco (50 mmol L^{-1}) y se mantuvo a 100 °C durante otras 12 h. El bromobenceno actúa como agente terminal de cadena (*end-capping*).

Una vez terminada la reacción, la mezcla se filtra a través de un lecho de gel de sílice y el PFO se precipita en metanol. A continuación, el polímero se redissuelve en tetrahidrofurano (THF) y se realizan extracciones sucesivas con una disolución acuosa de N,N-dietilditiocarbamato de sodio (0,1 M) para eliminar las posibles trazas de catalizador presentes en el polímero⁵⁴, una disolución saturada de cloruro sódico y finalmente agua. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 y el polímero se precipitó desde una disolución concentrada de THF en metanol. Después de filtrar el PFO, se realizaron cuatro extracciones sucesivas en un aparato Soxhlet durante 24 h para eliminar posibles restos de monómeros y oligómeros. Para ello se utilizaron metanol, n-hexano, acetona y THF como disolventes de extracción en cada una de las etapas. El PFO final se precipitó posteriormente desde una disolución concentrada de THF en metanol, se filtró y secó a vacío durante 12 h. El rendimiento final de la reacción es del 63%.

La caracterización del PFO se llevó a cabo mediante ^1H -RMN. La Figura VI-7 muestra el espectro de resonancia obtenido. Las señales de protón se corresponden a la estructura del PFO coincidiendo con las asignaciones encontradas en la bibliografía^{47,55}. El peso molecular (M_n) y la polidispersidad (PDI) cuyos valores son 15.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 2,1, respectivamente, se determinaron mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) y los resultados se confirmaron mediante ^1H -RMN.

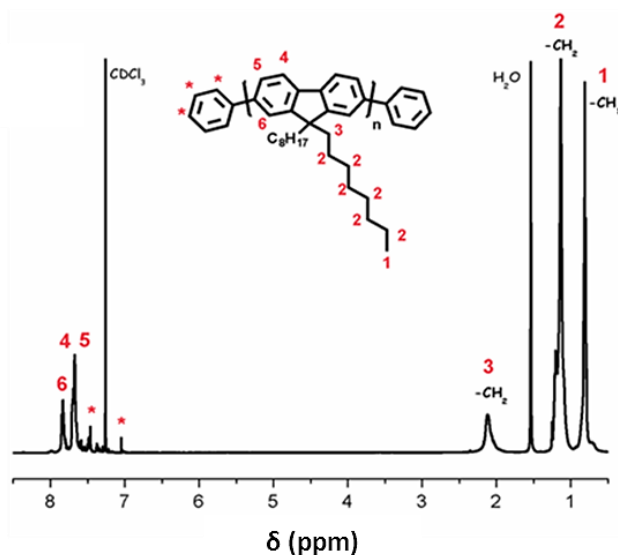


Figure VI-7: ^1H NMR spectrum of synthesized PFO.

Las propiedades fotofísicas del polímero se han evaluado mediante medidas de absorción y emisión en la región UV-visible. La Figura VI-8 muestra los espectros normalizados de absorción y emisión de una disolución de PFO en tolueno con concentración $1,7 \times 10^{-6}$ M. La longitud de onda del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$) del PFO es 385 nm y se asigna a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ del fluoreno. La longitud de onda máxima de emisión ($\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$) es 418 nm. En el espectro de emisión se aprecia también un hombro sobre 439 nm y otros dos de menor intensidad a 469 y 505 nm. Estas bandas corresponden a la región azul del visible y son comparables a valores encontrados en la bibliografía^{47,50,51}.

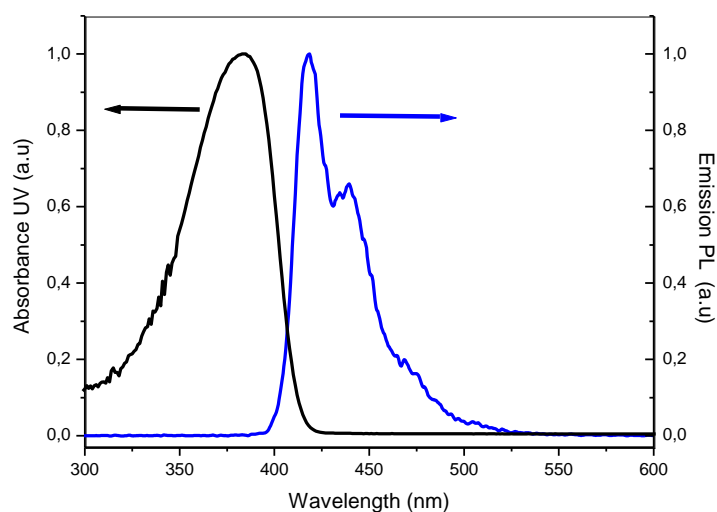


Figure VI-8: Absorption (black) and emission (blue) spectra of PFO in toluene ($[M] = 1.7 \times 10^{-6}$ M).

4.2. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de PFO y organosílice sobre soporte de vidrio

Se ha llevado a cabo la preparación de recubrimientos sobre soporte de vidrio a partir de PFO y la organosílice P^7_{H1-t} siguiendo el mismo procedimiento detallado en el Capítulo IV de esta Memoria. La nomenclatura, composición, método de deposición y caracterización superficial de los recubrimientos obtenidos se muestra en la Tabla VI-2. Se han empleado tres proporciones en peso de P^7_{H1-t} con respecto a PFO; 10, 30 y 50%. La concentración de PFO inicial en todas las muestras es de $1,7 \times 10^{-3}$ M. Se han aplicado tanto spin-coating como spray-coating como métodos de deposición. El porcentaje en peso de tolueno en la mezcla se mantuvo alrededor de 75% para muestras preparadas mediante spray-coating, mientras que para aquellas obtenidas mediante spin-coating además de esta composición también se prepararon con menos de un 25% en peso de tolueno.

Table VI-2: Nomenclature, composition, deposition method, and surface characterization of coatings from PFO and P^7_{H1-t} deposited on glass supports.

Sample	wt% P^7_{H1-t}	Deposition method	wt% toluene	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	CFP
P^7_{H1-t}	100	Spray-coating	>95	165±2	10±2	✓
PFO-1	0	Spray-coating	>75	106±1	--	✓
PFO-2	0	Spin-coating	<25	106±2	--	✓
P^7_{H1-t} -10-PFO-1	10	Spray-coating	>75	109±1	18±2	✓
P^7_{H1-t} -30-PFO-1	30	Spray-coating	>75	157±1	5±2	✓
P^7_{H1-t} -50-PFO-1	50	Spray-coating	>75	164±2	3±1	✓
P^7_{H1-t} -10-PFO-2	10	Spin-coating	>75	116±1	--	✓
P^7_{H1-t} -30-PFO-2	30	Spin-coating	>75	134±2	16±2	✓
P^7_{H1-t} -50-PFO-2	50	Spin-coating	>75	164±2	0±0	✗
P^7_{H1-t} -10-PFO-3	10	Spin-coating	<25	123±1	--	✓
P^7_{H1-t} -30-PFO-3	30	Spin-coating	<25	151±2	12±2	✓
P^7_{H1-t} -50-PFO-3	50	Spin-coating	<25	167±1	0±0	✗

El θ_w del recubrimiento preparado a partir de PFO es 106° por lo que, se trata de un polímero hidrófobo. En la Tabla VI-2 se aprecia un claro aumento en θ_w a medida que aumenta la proporción de organosílice en los recubrimientos. Solo en el caso de los recubrimientos P^7_{H1-t} -50-PFO-2 y P^7_{H1-t} -50-PFO-3 se observó un comportamiento *pearl bouncing droplet*. Los mejores resultados en cuanto a hidrofobia se obtienen a partir de dispersiones con menos de un 25% en peso de tolueno y preparando el recubrimiento mediante spin-coating. Estos resultados se pueden explicar mediante la estructura superficial de los recubrimientos caracterizada por SEM. Las Figuras VI-9 y 10 muestran micrografías de SEM de los recubrimientos P^7_{H1-t} -10-PFO-1, P^7_{H1-t} -30-PFO-1, P^7_{H1-t} -30-PFO-2, P^7_{H1-t} -30-PFO-3, P^7_{H1-t} -50-PFO-1 y P^7_{H1-t} -50-PFO-3. A medida que aumenta la proporción de partículas, la formación de dominios heterogéneos en el recubrimiento disminuye y por consiguiente la hidrofobia del recubrimiento aumenta. Las superficies con menor número de heterogeneidades polímero/agregado de organosílice muestran mayores θ_w . Esto se consigue, al igual que en el caso de los recubrimientos de PMMA del Capítulo IV, a partir de dispersiones concentradas en partículas, es decir con una elevada viscosidad y mediante spin-coating. Sin embargo, se ha comprobado que en el caso del PFO, los valores de θ_w y $\Delta\theta$ obtenidos mediante spray-coating son satisfactorios para el objetivo final.

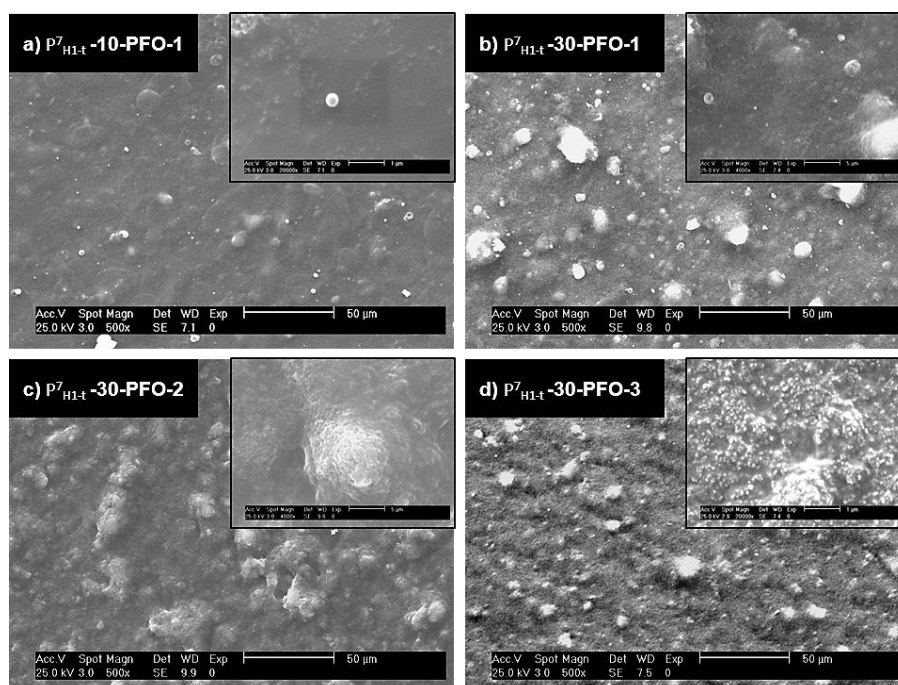


Figure VI-9: SEM micrographs (500X and 20000X) of a) P^7_{H1-t} -10-PFO-1, b) P^7_{H1-t} -30-PFO-1, c) P^7_{H1-t} -30-PFO-2, and d) P^7_{H1-t} -30-PFO-3 coatings.

Los recubrimientos P^7_{H1-t} -50-PFO-2 y P^7_{H1-t} -50-PFO-3 exhiben comportamiento *pearl bouncing droplet*, sin embargo no se logra la formación una película continua. La Figura VI-10b muestra la creación de micro-grietas en el recubrimiento P^7_{H1-t} -50-PFO-3 debido a la elevada viscosidad y alto contenido de partículas en la mezcla.

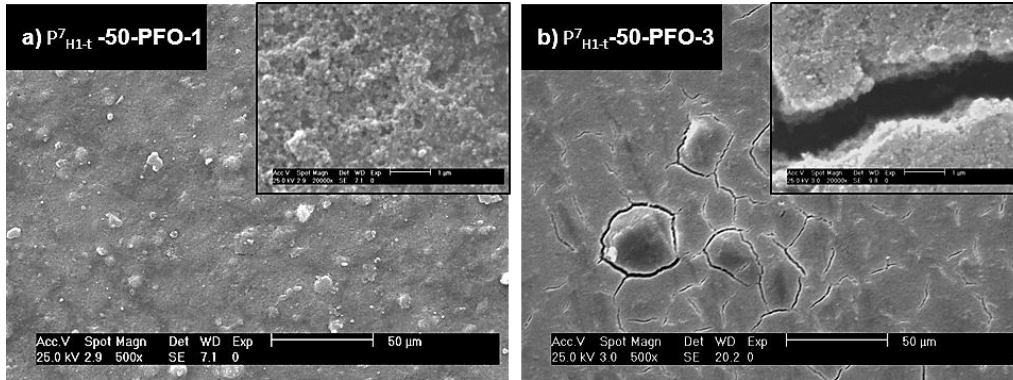


Figure VI-10: SEM micrographs (500X and 20000X) of a) P^7_{H1-t} -10-PFO-1 and b) P^7_{H1-t} -50-PFO-3 coatings.

Se ha analizado la topografía de la superficie mediante AFM de algunos recubrimientos de la Tabla VI-2. En la Figura VI-11 se muestran imágenes de AFM en la escala $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ y los correspondientes perfiles topográficos de P^7_{H1-t} -50-PFO-3 y P^7_{H1-t} -30-PFO-3.

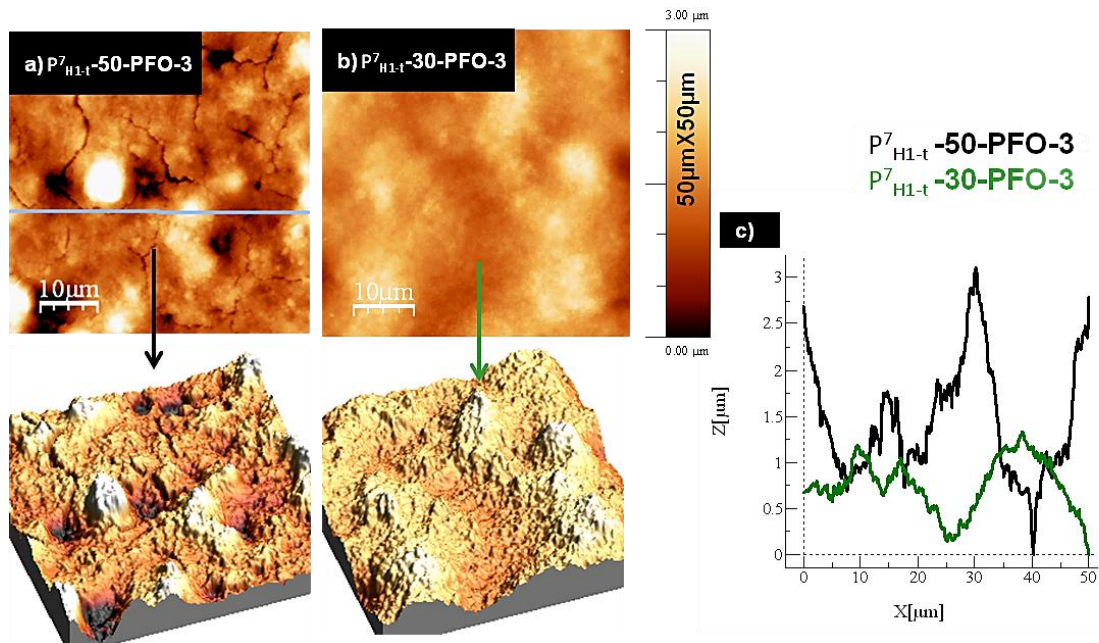


Figure VI-11: 2D and 3D AFM images at $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ of a) P^7_{H1-t} -50-PFO-3, b) P^7_{H1-t} -30-PFO-3 coatings, and c) corresponding cross-sections.

Los valores de R_{q50} de P^7_{H1-t} -50-PFO-3 y de P^7_{H1-t} -30-PFO-3 son 485 ± 78 nm y 306 ± 4 nm, respectivamente. Al aumentar la proporción de partículas de P^7_{H1-t} en la muestra la rugosidad aumenta, aumentando así la hidrofobia del material.

Se han evaluado las propiedades fotofísicas de los recubrimientos obtenidos mediante sus espectros de absorción y emisión en la región del visible. Los correspondientes espectros de absorción y emisión de P^7_{H1-t} no muestran bandas en esta región. En la Figura VI-12 aparecen los espectros de absorción de los recubrimientos preparados a partir de una disolución de PFO en tolueno con concentración inicial de $1,7\times 10^{-3}$ M (PFO-1) y P^7_{H1-t} -30-PFO-1.

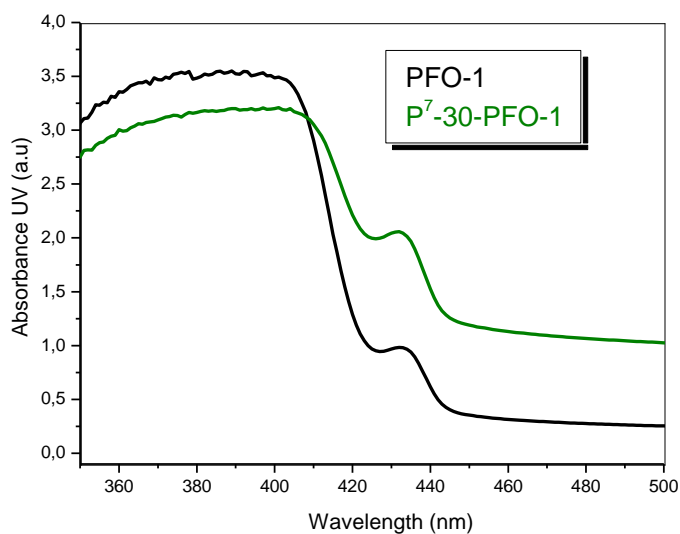


Figure VI-12: Absorption spectra of coatings PFO-1 and P^7_{H1-t} -30-PFO-1.

Como era de esperar, el espectro de absorción de estas muestras se satura ya que el polímero está presente en una elevada concentración. En la Figura VI-12 se observa además otra banda de absorción para estas dos muestras a 433 nm que no se veía en disolución y a menor concentración de PFO. Esta banda de absorción se suele atribuir a conformaciones planas en zig-zag de la cadena localizadas en dominios cristalinos más ordenados que se denominan fase cristalina β ^{62,63}. Las características estructurales de la conformación plana en zig-zag hacen que aumente la movilidad electrónica, siendo por ello la fase β muy importante para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos^{64,65}.

Los espectros de emisión de las muestras anteriores se presentan en la Figura VI-13. La longitud de onda de excitación fue 385 nm. En esta figura también se han incluido los espectros correspondientes en disolución para su comparación.

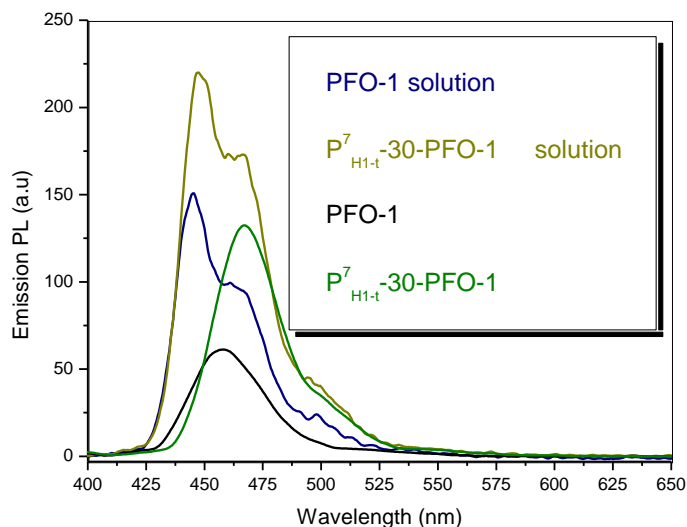


Figure VI-13: Emission spectra of PFO-1 and $P^7_{H_{1-t}}-30-PFO-1$ in toluene solution ($[PFO] = 1.7 \times 10^{-3} M$) and in the coatings prepared by spray-coating on a glass support.

Si se compara la Figura VI-13 con el espectro de emisión de la Figura VI-8, se observa que al aumentar la concentración de PFO en tolueno la banda a 418 nm desaparece, debido a la progresiva agregación del polímero.

Los espectros de emisión registrados en disolución muestran mayores intensidades que sus correspondientes en estado sólido y presentan bandas de emisión a 445, 465 y 495 nm mientras que una vez depositados, los correspondientes recubrimientos solo presentan bandas a estas dos últimas longitudes de onda. Esta última observación está relacionada con la concentración de polímero. En estado sólido la movilidad de las cadenas de polímero está muy restringida en comparación con el polímero en disolución, lo que unido a la mayor deslocalización electrónica asociada a la fase β , hacen que tanto la absorción como la emisión se desplacen al rojo^{60,65}. Además, se obtienen mayores intensidades de emisión cuando la organosílice está presente en la mezcla, tanto en disolución como en el recubrimiento.

Por otro lado, los espectros registrados sobre los recubrimientos con distinto porcentaje de partículas muestran que la posición de la banda de emisión a 465 nm y el hombro a 495 nm no cambian para los recubrimientos compuestos sea cual sea la proporción de $P^7_{H_{1-t}}$ en el recubrimiento. Por lo tanto, la introducción de la organosílice en la matriz de PFO no altera su luminiscencia (ver Figura VI-19).

En la literatura se encuentran diversos estudios donde se evalúan las fases cristalinas del PFO⁶⁶⁻⁷⁰. En estos trabajos se demuestra que la cristalinidad afecta a la luminiscencia e incluso se especula que puede influir en la movilidad electrónica de

este tipo de polímeros. En este trabajo, la cristalinidad del PFO y de sus recubrimientos compuestos se estudió mediante difracción de rayos X (DRX). En la Figura VI-14 se muestran los difractogramas obtenidos para una película de PFO y los recubrimientos P^7_{H1-t} -10-PFO-1 y P^7_{H1-t} -50-PFO-1 preparados mediante spray-coating. Lamentablemente en los recubrimientos no es posible eliminar la difracción correspondiente al soporte de vidrio, aun así es posible detectar el pico de difracción a $7,3^\circ$ atribuido a la fase cristalina β ^{66,68,69}, que se corresponde a una distancia entre planos cristalinos de 1,11 nm y se debe a un apilamiento característico de PFO sustituido en el carbono 9 del fluoreno con cadenas alquílicas (C_8H_{17}).

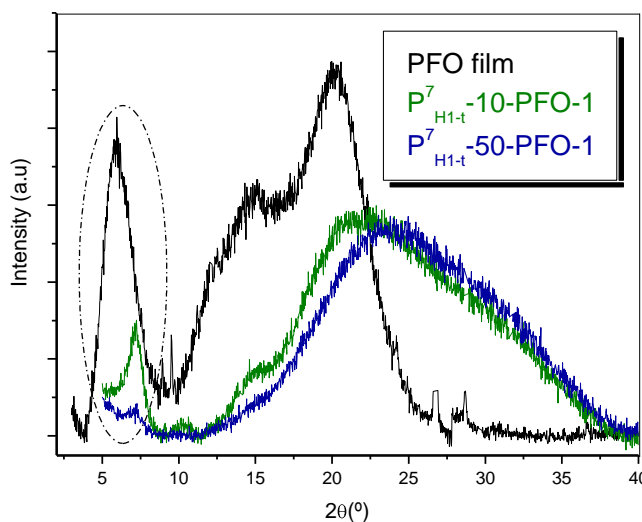


Figure VI-14: RX diffractograms of the PFO film and the coatings: P^7_{H1-t} -10-PFO-1 and P^7_{H1-t} -50-PFO-1.

4.3. Recubrimientos superhidrófobos y luminiscentes a partir de PFO y organosílice sobre soportes de celulosa

Se han preparado recubrimientos idénticos sobre soportes celulósicos: por un lado se ha empleado una membrana de acetato de celulosa y nitrato de celulosa (Filtros de membrana MF-Millipore™) con tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$, y por otro lado papel de filtro convencional (Papel de filtro Whatman) con tamaño de poro mayor de $8 \mu\text{m}$.

En la Figura VI-15 se muestran imágenes de SEM donde se aprecia la estructura porosa de la membrana de acetato/nitrato de celulosa y la estructura fibrilar del papel Whatman, a partir de ahora Cel y W respectivamente.

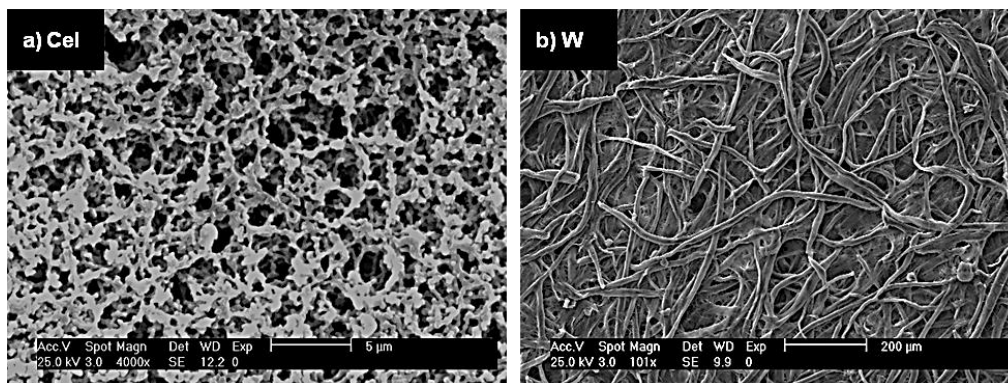


Figure VI-15: SEM images of acetate/nitrate cellulosic membrane (Cel) (4000X) and Whatman paper (W) (100X).

La Tabla VI-3 recoge la nomenclatura y caracterización superficial de los recubrimientos. La nomenclatura empleada para estas muestras es similar a la usada en el apartado anterior señalando con Cel recubrimientos preparados sobre membrana de acetato/nitrato de celulosa y con W papel Whatman. En este caso todos los recubrimientos se prepararon mediante spray-coating con un porcentaje en peso de tolueno en la dispersión de alrededor del 75%. A efectos comparativos se muestran también los resultados obtenidos con los recubrimientos sobre los mismos soportes preparados a partir de P^7_{H1-t} (P^7_{H1-t} -Cel y P^7_{H1-t} -W) y PFO (PFO-Cel y PFO-W) puros. Al igual que en las muestras del apartado anterior, la concentración de PFO en tolueno así como en la mezcla con las partículas es de $1,7 \times 10^{-3}$ M.

Table VI-3: Nomenclature and surface characterization of coatings from PFO and P^7_{H1-t} supported on acetate/nitrate cellulosic membrane (Cel) and Whatman paper (W).

Sample	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)	Sample	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)
Cel	0	--	W	0	--
P^7_{H1-t}-Cel	165±2	13±2	P^7_{H1-t}-W	160±2	15±2
PFO-Cel	151±4	9±5	PFO-W	135±1	14±4
P^7_{H1-t}-10-PFO-Cel	107±2	-	P^7_{H1-t}-10-PFO-W	123±1	-
P^7_{H1-t}-30-PFO-Cel	153±1	5±1	P^7_{H1-t}-30-PFO-W	150±1	9±4
P^7_{H1-t}-50-PFO-Cel	165±3	0±0	P^7_{H1-t}-50-PFO-W	167±1	2±2

Debido a su naturaleza y como era de esperar tanto Cel como W muestran superhidrofilia es decir, la gota de agua empapa totalmente la superficie. P^7_{H1-t} -Cel y

P_{H1-t}^7 -W preparadas a partir de dispersiones con un 3% de proporción en peso de P_{H1-t}^7 en tolueno, muestran elevados ángulos de contacto de agua al igual que cuando se soporta en vidrio. Sin embargo, las histéresis obtenidas son mayores en Cel y W en comparación con el vidrio, probablemente debido a que la porosidad de estas superficies dificulta la continuidad del recubrimiento.

La hidrofobia de PFO soportado en estas membranas celulósicas es bastante elevada. Este hecho puede estar relacionado con la estructura superficial rugosa de dichos soportes (ver Figura VI-15).

Al igual que la Tabla VI-2, la Tabla VI-3 revela un aumento del θ_w y una disminución de la $\Delta\theta$ cuando la proporción de partículas en la mezcla aumenta, alcanzando un comportamiento *pearl bouncing droplet* en el caso de P_{H1-t}^7 -50-PFO-Cel. La hidrofobia de los recubrimientos soportados en Cel es ligeramente superior que para aquellos soportados en W debido posiblemente a que el tamaño de poro en W es mayor que en Cel y es más difícil obtener recubrimientos continuos en este último caso.

La Figura VI-16 muestra imágenes de la superficie de P_{H1-t}^7 -10-PFO-Cel, P_{H1-t}^7 -30-PFO-Cel y P_{H1-t}^7 -50-PFO-Cel tomadas mediante SEM. Comparando PFO-Cel con P_{H1-t}^7 -10-PFO-Cel se observa que al añadir un 10% en peso de P_{H1-t}^7 la estructura superficial del recubrimiento cambia notablemente. En la micrografía de SEM de PFO-Cel (Figura VI-16b) se observa la formación de microesferas de polímero sobre la superficie porosa de la membrana Cel. Esta superficie porosa se suaviza con el recubrimiento P_{H1-t}^7 -10-PFO-Cel (ver Figura VI-16c). Al eliminar la porosidad y por tanto disminuir la rugosidad superficial, el θ_w disminuye.

A medida que la proporción de organosílice en el recubrimiento aumenta, la rugosidad superficial se incrementa y la hidrofobia aumenta, consiguiendo θ_w de 165° e histéresis nula en el caso de P_{H1-t}^7 -50-PFO-Cel.

Por otro lado, hay que destacar que en el recubrimiento P_{H1-t}^7 -30-PFO-Cel, para estos espesores y con estos resultados de hidrofobia, la porosidad del soporte se mantiene, siendo este un resultado interesante en diversas aplicaciones.

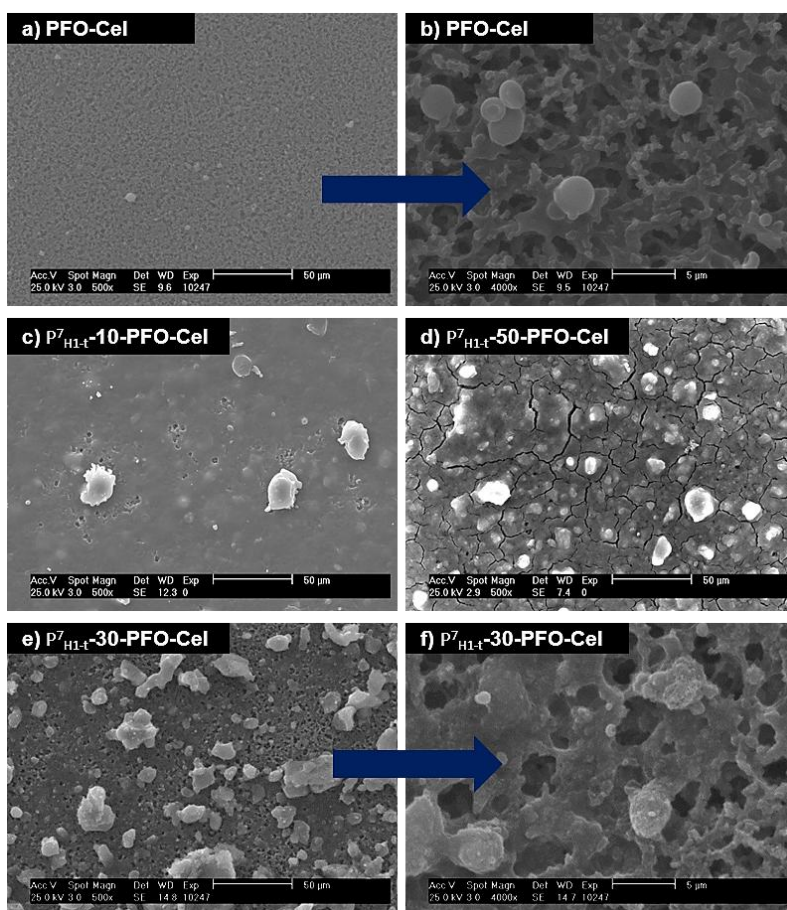


Figure VI-16: SEM micrographs of: PFO-Cel a) 500X and b) 4000X, c) P⁷_{H1-t}-10-PFO-Cel, d) P⁷_{H1-t}-50-PFO-Cel, and P⁷_{H1-t}-30-PFO-Cel e) 500X and f) 4000X.

Los recubrimientos soportados sobre W son ligeramente menos hidrófobos que los soportados en Cel. Esto puede atribuirse a la mayor porosidad de W que hace necesario un mayor volumen de partículas para cubrir totalmente la superficie. La Figura VI-17 presenta imágenes de SEM de la superficie de PFO-W y P⁷_{H1-t}-30-PFO-W. En el caso del recubrimiento de PFO soportado en W no se ha observado la formación de las microesferas de polímero como ocurre en PFO-Cel. Aunque se continúa investigando, hasta el momento no se ha explicado la formación de estas microesferas. Los resultados sugieren que tanto el tipo soporte (carácter hidrófilo y porosidad) como el método de preparación y el disolvente son factores decisivos.

Al aumentar la rugosidad de los recubrimientos por ejemplo en P⁷_{H1-t}-30-PFO-W el ángulo de contacto de agua aumenta.

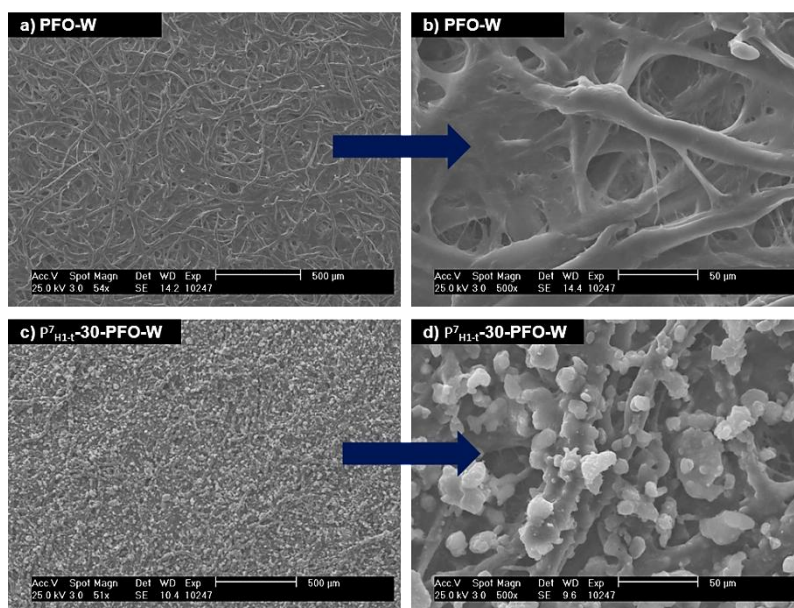


Figure VI-17: SEM micrographs of PFO-W a) 50X and b) 500X and of P⁷_{H_{1-t}}-30-PFO-W c) 50X, and d) 500X.

Los espectros de emisión de las muestras de la Tabla VI-3 aparecen en las Figuras VI-18 y 19. En la Figuras VI-18 se muestran los espectros de emisión de PFO-Cel, P⁷_{H_{1-t}}-30-PFO-Cel, PFO-W y P⁷_{H_{1-t}}-30-PFO-W. Aunque los espectros de absorción de los recubrimientos en soportes celulósicos no se han podido registrar debido a que el soporte empleado en este caso no es transparente y por lo tanto, no se puede saber donde se localiza la $\lambda^{\text{máx}}_{\text{abs}}$, la emisión se ha registrado excitando con una λ de 385 nm, al igual que en el caso de los recubrimientos soportados en vidrio.

Tanto PFO soportado en Cel como en W muestran las bandas a 469 nm y 505 nm. Sin embargo, la intensidad de las bandas de emisión es mayor en Cel que en W. Al igual que en el caso de los recubrimientos en vidrio, la bandas de emisión características del PFO a menores longitudes de onda tampoco aparecen en los recubrimientos celulósicos debido al estado de agregación de las cadenas PFO una vez soportado.

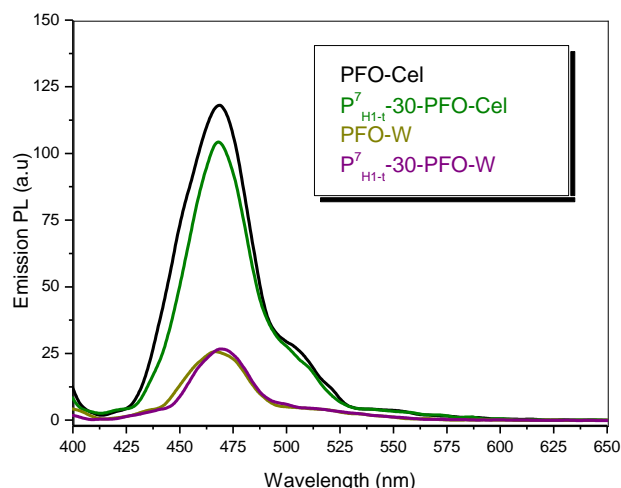


Figure VI-18: Emission spectra of the coatings PFO-Cel, P_{H1-t}^7 -30-PFO-Cel, PFO-W, and P_{H1-t}^7 -30-PFO-W.

La Figura VI-19 muestra los espectros de emisión normalizados de los recubrimientos compuestos soportados tanto en vidrio (en negro) como en Cel (en verde). Los correspondientes espectros de emisión para recubrimientos soportados en W no se han incluido ya que, de menor intensidad pero el espectro es exactamente igual para todas las proporciones de partículas (ver Figura VI-18).

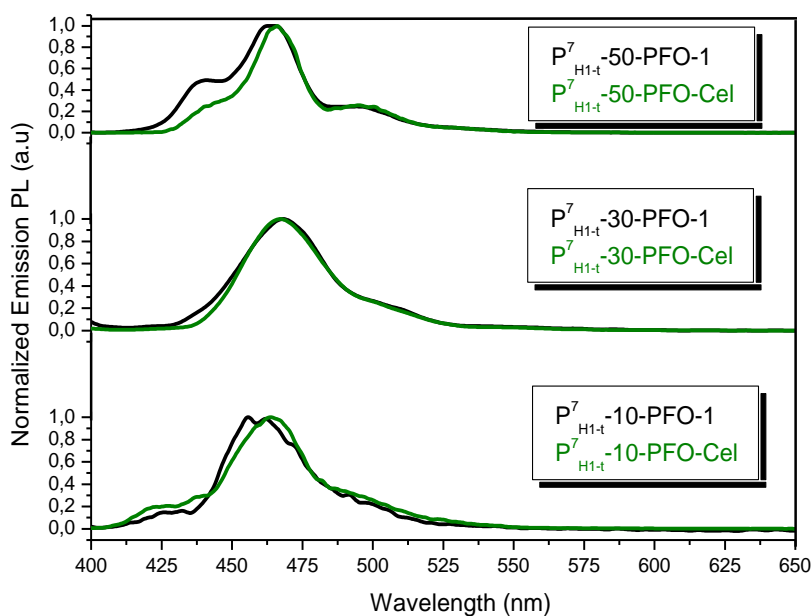


Figure VI-19: Normalized emission spectra of the coating from PFO and P_{H1-t}^7 supported on glass (black) and Cel (green).

Si se comparan los espectros de emisión de los recubrimientos compuestos soportados en vidrio con los equivalentes soportados en celulosa, se observa la banda de emisión a 465 nm y el hombro a 505 nm. Por tanto, la introducción de organosílice en el recubrimiento, cualquiera que sea su proporción, no afecta a la luminiscencia del material.

El análisis termogravimétrico de los recubrimientos soportados sobre celulosa se ha llevado a cabo mediante TGA. Los termogramas de PFO-Cel y P^7_{H1-t} -50-PFO-Cel se muestran en la Figura VI-20.

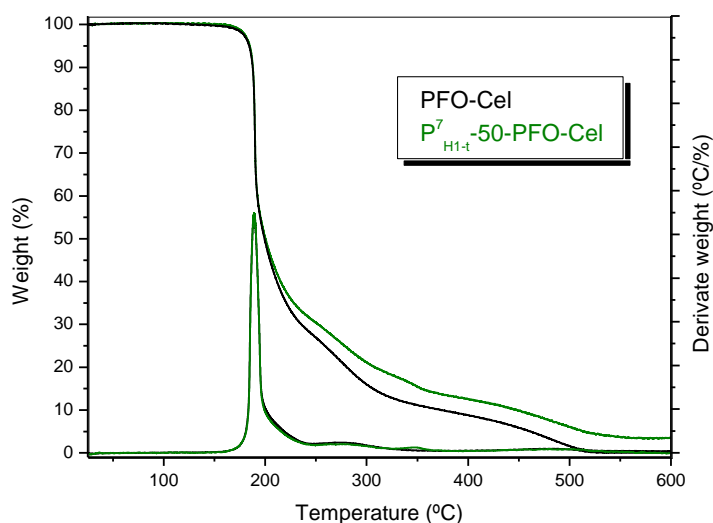


Figure VI-20: TGA curves in air of PFO-Cel and P^7_{H1-t} -50-PFO-Cel coatings.

Los termogramas de la Figura VI-20 revelan que el recubrimiento depositado sobre estos soportes no influye en la estabilidad térmica de la película resultante.

Para concluir el apartado correspondiente a los recubrimientos compuestos de PFO, se ha considerado interesante mostrar simultáneamente la combinación de las dos propiedades objeto de estudio: superhidrofobia y luminiscencia. La Figura VI-21 presenta una serie de fotografías del recubrimiento P^7_{H1-t} -50-PFO-Cel sobre el que se deja caer una gota de agua.

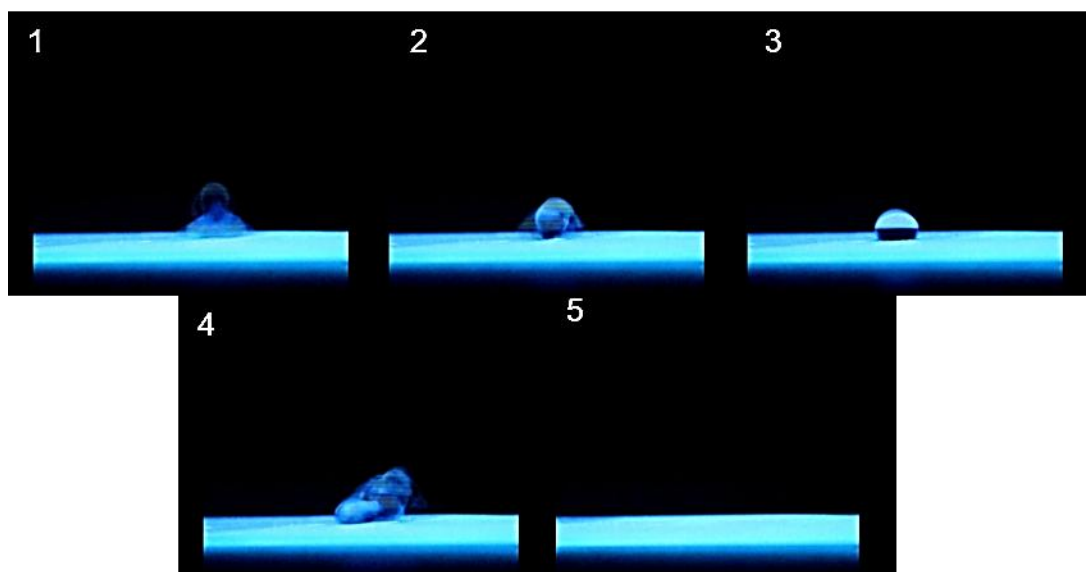


Figure VI-21: Sequence of images showing *pearl bouncing droplet* behaviour and light emitting properties of the coating P^7_{H1-t} -50-PFO-Cel.

En la tira de imágenes se observa como la gota rebota al tomar contacto con la superficie exhibiendo un comportamiento *pearl bouncing droplet*. El recubrimiento se introdujo en una lámpara UV mientras se tomaron las imágenes para poner de manifiesto simultáneamente la luminiscencia del material. Una de estas fotografías obtuvo el premio mención honorífica de votación popular en la categoría general de la 10ª Edición del Certamen Nacional de Fotografía Científica, FotCiencia10⁷¹.

4.4. Nanocompuestos de PFO y organosílice

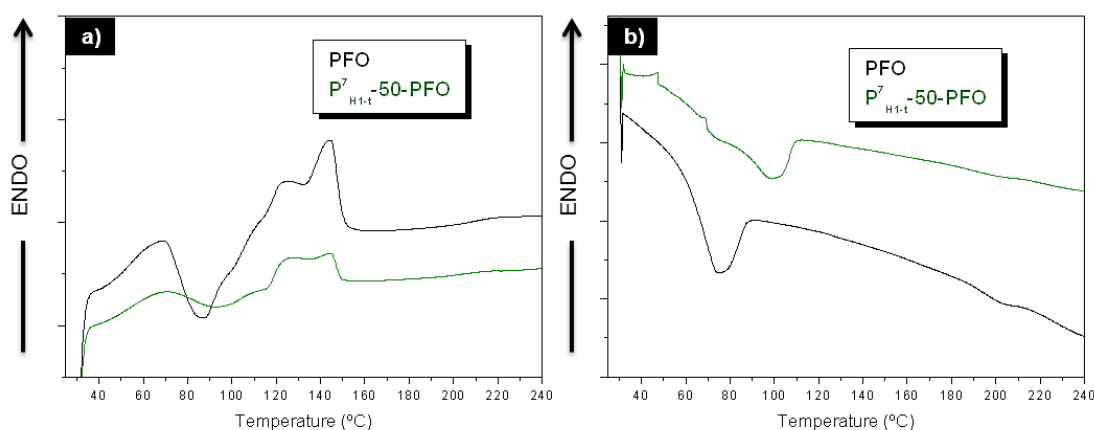
Se han preparado también películas a partir de las mezclas de PFO y organosílice con objeto de realizar un estudio más completo de las propiedades de estos micro/nano compuestos. Se prepararon películas mediante colada o *casting*. Como ejemplo en este apartado se muestran los resultados obtenidos con las películas de PFO y P^7_{H1-t} -50-PFO mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Aparentemente se encuentra una cristalización fría en el PFO en presencia y ausencia de organosílice. En la Tabla VI-4 se muestran las temperaturas de cristalización (T_c), fusión (T_f) y cristalización fría (T_{cf}) así como sus correspondientes entalpías obtenidas mediante DSC y la T_{10} y residuo encontrados por TGA. Además, las Figuras VI-22 y 23 muestran, respectivamente, las curvas de DSC (2º barrido de calentamiento) y TGA en aire para las muestras mencionadas.

Table VI-4: Thermal characterization of PFO-Cel and P⁷_{H1-t}-50-PFO.

Sample	T _c (°C)	T _f (°C)	T _{cf} (°C)	AH _c (J/g)	AH _f (J/g)	AH _{cf} (J/g)	Residuo %	T ₁₀ (°)
PFO-Cel	74	123/145	88	-11,36	9,537	-5,060	0	376
P ⁷ _{H1-t} -50-PFO-Cel	99	123/144	93	-1,04	2,20	-1,31	48	328

T_c y T_{cf} se desplazan a mayores valores mientras que la temperatura de los dos picos endotérmicos de fusión no se ve alterada. Por su parte la cristalinidad de P⁷_{H1-t}-50-PFO es aparentemente menor.


Figure VI-22: DSC curves of PFO and P⁷_{H1-t}-50-PFO: a) heating and b) cooling down.

Por otro lado se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de las muestras. El valor del residuo es comparable a la proporción de organosílice en la muestra teniendo en cuenta que la partícula está modificada (OM% = 8%). Como muestran los termogramas de la Figura VI-23, las nanopartículas disminuyen la estabilidad térmica de la matriz de PFO. La T₁₀ del PFO es casi 50 °C mayor que para el nanocompuesto con un 50% de organosílice.

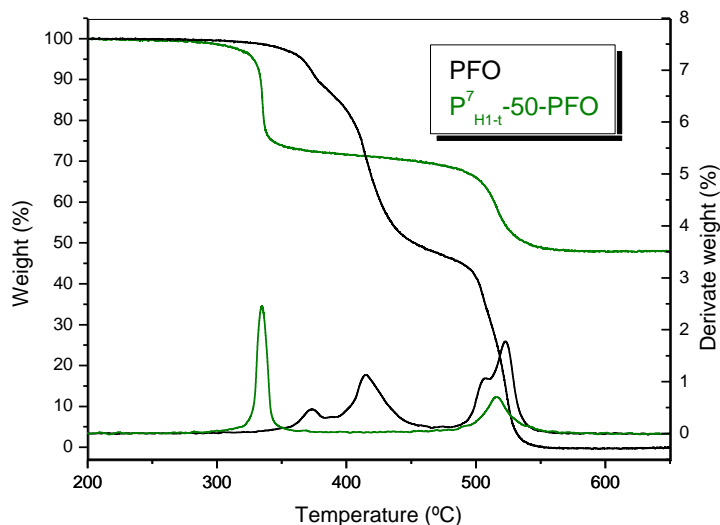


Figure VI-23: TGA curves in air of PFO and P⁷_{H1-t}-50-PFO nanocomposite.

Por lo tanto, la introducción de esta organosílice en la matriz del PFO aumenta la hidrofobia manteniendo la luminiscencia en forma de recubrimiento, sin embargo, la estabilidad térmica de la matriz disminuye.

5. Pinturas auto-limpiables

La última aplicación desarrollada en esta tesis consiste en la preparación de pinturas auto-limpiables. La pintura seleccionada es una pintura acrílica comercial para coches en base no acuosa (Glasurit) suministrada por Talleres Ruiz en Almazán (Soria). Su composición consta de una resina acrílica, un pigmento y un catalizador cuyas proporciones siguiendo la receta comercial son: mResina acrílica: Pigmento: Catalizador, 1,8: 7,2: 1. Se empleó un disolvente acrílico (10% en peso con respecto a la resina) para dispersar la mezcla.

A esta mezcla base se le añadió un 50% en peso de la organosílice P⁷_{H1-t} y se llevaron a cabo dos pruebas variando el tiempo de agitación de la mezcla. En la Tabla VI-5 se resumen las condiciones de preparación de estas muestras. En esta tabla, el recubrimiento obtenido a partir de la pintura comercial se indica como RES y como P⁷_{H1-t}-50-RES después de la mezcla con la organosílice.

Cuando se introducen las partículas en la mezcla es necesario, por razones experimentales, aumentar la proporción de disolvente acrílico para poder obtener una mezcla homogénea. En este caso no se llevó a cabo una evaporación controlada del disolvente acrílico, como en el resto de recubrimientos con matrices poliméricas. Sin

embargo, la concentración de sólidos en dispersión es elevada y su viscosidad adecuada para conseguir recubrimientos continuos. Los recubrimientos se prepararon exclusivamente mediante spray-coating ya que es un método de deposición comparable al empleado en las condiciones de uso reales.

Table VI-5: Preparation method and surface characterization of the coating from acrylic paint (RES) and P^7_{H1-t} .

Sample	P^7_{H1-t} wt%	Stirring time (h)	θ_w (°)	$\Delta\theta$ (°)
RES	0	3	90±1	--
P^7_{H1-t} -50-RES-1	50	3	162±1	0±0
P^7_{H1-t} -50-RES-2	50	24	145±1	20±2

Como ocurría en el Capítulo IV con las mezclas con PMMA, se observa una influencia importante del tiempo de agitación de la dispersión sobre la mojabilidad de estas superficies. En el caso de pinturas acrílicas se observó un notable descenso del θ_w cuando la mezcla se agitó 24 en lugar de 3 horas. La muestra obtenida después de 3 h de agitación (P^7_{H1-t} -50-RES-1) muestra un comportamiento *pearl bouncing droplet*.

La topografía superficial del recubrimiento P^7_{H1-t} -50-RES-1 se evaluó mediante AFM cuyas imágenes 2D y 3D en la escala 50 μm \times 50 μm se muestran en la Figura VI-24. La Rq_{50} determinada para esta muestra es aproximadamente 90 nm, ligeramente superior al recubrimiento preparado a partir de la organosílice P^7_{H1-t} en etanol (77 nm).

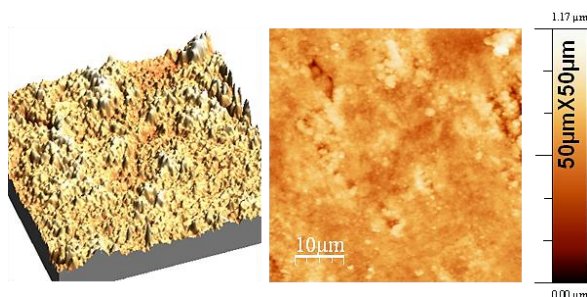


Figure VI-24: 2D and 3D AFM images at 50 μm \times 50 μm of P^7_{H1-t} -50-RES-1.

La Figura VI-25 muestra una imagen de SEM de la sección del mismo recubrimiento, $P^7_{H1-t-50-RES-1}$. Se puede observar que el recubrimiento es continuo y homogéneo. El espesor obtenido mediante spray-coating es de aproximadamente 1,5 μm .

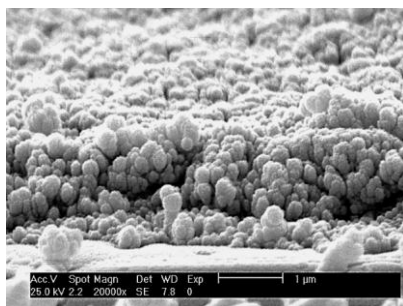


Figure VI-25: SEM micrograph of the transversal section of the coating $P^7_{H1-t-50-RES-1}$.

Finalmente, la Figura VI-26 presenta una tira de imágenes donde se puede apreciar el comportamiento auto-limpiable de esta pintura. El agua se tiñó con azul de bromotimol para mejorar su visualización y el polvo blanco sobre el recubrimiento es sílice sin tratar. Al depositar una gota de agua sobre la pintura ésta rueda arrastrando consigo la sílice que tiene mayor afinidad por el agua.

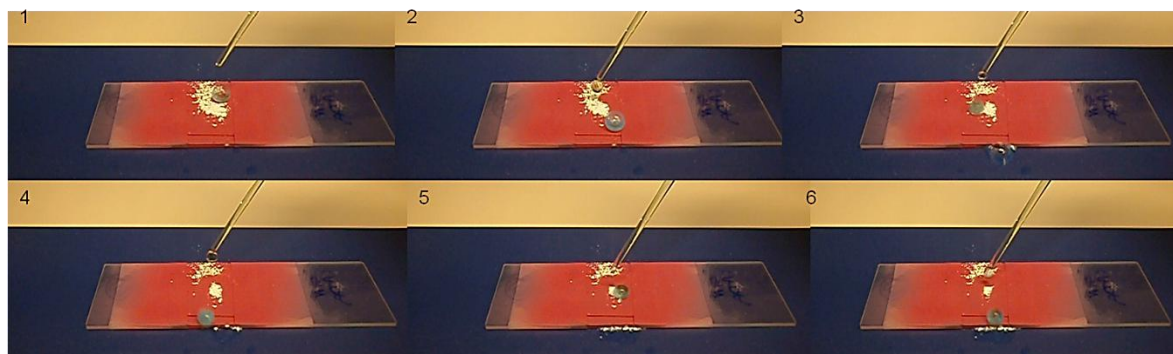


Figure VI-26: Sequence of images showing self-cleaning properties of $P^7_{H1-t-50-RES-1}$ coating.

En contrapartida al atractivo comportamiento frente al agua de estas pinturas, hay que señalar que la adición de las partículas provoca una disminución de la intensidad del color de la pintura y de su brillo por lo que, sería interesante llevar a cabo un estudio en profundidad de este sistema para conseguir una pintura auto-limpiable que mantenga sus características ópticas.

6. Conclusiones

En este capítulo se han desarrollado diferentes aplicaciones en las que la superhidrofobia juega un papel fundamental.

- En primer lugar, se ha demostrado que los materiales que se describen en esta Memoria tienen utilidad práctica, para lo cual se han depositado recubrimientos superhidrófobos, transparentes y mecánicamente estables en varios soportes, desde plásticos hasta papel, comprobando que independientemente del soporte siguen conservando dichas propiedades.
- Dentro de la colaboración establecida en el Grupo con el KTH de Estocolmo, se ha llevado a cabo la hidrofobización de microfibras de celulosa a partir de su inmersión en una dispersión de organosílice P^7_{H1-t} en IPA. Las MFC hidrófobas podrían ser aplicables eventualmente en la fabricación de papel y prendas superhidrófobas.
- En el marco de la línea de investigación del grupo: "*Processable multiscale conjugated polymer hybrid material with enhanced electronic properties and water-repellency*", se han obtenido superficies superhidrófobas y luminiscentes basadas en PFO y organosílices. Estas superficies se han depositado también en soportes celulósicos facilitando la manejabilidad del polímero y añadiendo al material final propiedades como biodegradabilidad y flexibilidad. La adición de la organosílice no altera las propiedades fotofísicas del polímero aunque, se ha comprobado que sí influye en su cristalinidad y estabilidad térmica.
- Se ha mostrado asimismo la posibilidad de fabricar pinturas auto-limpiables mediante la introducción de un 50% en peso de P^7_{H1-t} en una resina acrílica comercial.
- En general, se ha demostrado la versatilidad del procedimiento empleado en el diseño y creación de superficies superhidrófobas basadas en polímeros y organosílices.

7. Bibliografía

- (1) Ma, M.; Hill, R. M.; Lowery, J. L.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C.: Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir* **2005**, *21*, 5549-5554.
- (2) Balu, B.; Breedveld, V.; Hess, D. W.: Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces-via plasma processing. *Langmuir* **2008**, *24*, 4785-4790.
- (3) Shi, Y.; Wang, Y.; Feng, X.; Yue, G.; Yang, W.: Fabrication of superhydrophobicity on cotton fabric by sol-gel. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 8134-8138.

- (4) Berendjchi, A.; Khajavi, R.; Yazdanshenas, M. E.: Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. *Nanoscale Res Lett* **2011**, *6*, 594.
- (5) Li, S.; Zhang, S.; Wang, X.: Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process. *Langmuir* **2008**, *24*, 5585-5590.
- (6) Zhang, M.; Wang, S.; Wang, C.; Li, J.: A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics. *Applied Surface Science* **2012**, *261*, 561-566.
- (7) Li, S.; Xie, H.; Zhang, S.; Wang, X.: Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose. *Chemical Communications* **2007**, 4857-4859.
- (8) Chen, X.; Liu, Y.; Lu, H.; Yang, H.; Zhou, X.; Xin, J. H.: In-situ growth of silica nanoparticles on cellulose and application of hierarchical structure in biomimetic hydrophobicity. *Cellulose* **2010**, *17*, 1103-1113.
- (9) Pinto, R. J. B.; Marques, P. A. A. P.; Barros-Timmons, A. M.; Trindade, T.; Neto, C. P.: Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 1088-1093.
- (10) Shi, Y. L.; Feng, X. J.; Yang, W.; Wang, F.; Han, Y. Q.: Preparation of super-hydrophobic titanium oxide film by sol-gel on substrate of common filter paper. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2011**, *59*, 43-47.
- (11) Xue, C. H.; Jia, S. T.; Zhang, J.; Tian, L. Q.; Chen, H. Z.; Wang, M.: Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9*.
- (12) Goncalves, G.; Marques, P. A.; Trindade, T.; Neto, C. P.; Gandini, A.: Superhydrophobic cellulose nanocomposites. *J Colloid Interface Sci* **2008**, *324*, 42-6.
- (13) Xue, C. H.; Jia, S. T.; Zhang, J.; Tian, L. Q.: Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 4593-4598.
- (14) Bae, G. Y.; Min, B. G.; Jeong, Y. G.; Lee, S. C.; Jang, J. H.; Koo, G. H.: Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *337*, 170-175.
- (15) Leng, B.; Shao, Z.; de With, G.; Ming, W.: Superoleophobic Cotton Textiles. *Langmuir* **2009**, *25*, 2456-2460.
- (16) Nosonovsky, M.; Bhushan, B.: Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 270-280.
- (17) Cao, L. J., A. K. Sikka, V. K. Wu, J. Gao, D.: Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir* **2009**, *25*, 12444-8.
- (18) Epstein, A. K.; Wong, T. S.; Belisle, R. A.; Boggs, E. M.; Aizenberg, J.: Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*, 13182-13187.
- (19) Luong-Van, E.; Rodriguez, I.; Low, H. Y.; Elmouelhi, N.; Lowenhaupt, B.; Natarajan, S.; Lim, C. T.; Prajapati, R.; Vyakarnam, M.; Cooper, K.: Review: Micro-and nanostructured surface engineering for biomedical applications. *Journal of Materials Research* **2013**, *28*, 165-174.
- (20) Scardino, A. J.; Zhang, H.; Cookson, D. J.; Lamb, R. N.; de Nys, R.: The role of nano-roughness in antifouling. *Biofouling* **2009**, *25*, 757-67.

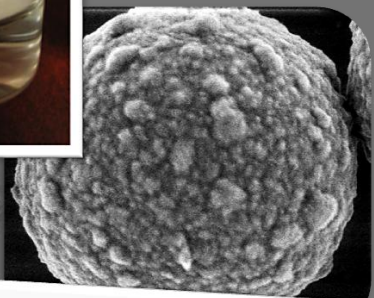
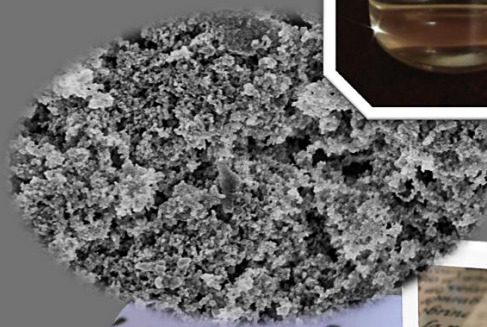
- (21) Karmouch, R.; Ross, G. G.: Superhydrophobic wind turbine blade surfaces obtained by a simple deposition of silica nanoparticles embedded in epoxy. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 665-669.
- (22) Callow, J. A.; Callow, M. E.: Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nature communications* **2011**, *2*.
- (23) Chambers, L. D.; Stokes, K. R.; Walsh, F. C.; Wood, R. J. K.: Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 3642-3652.
- (24) Cui, Z.; Yin, L.; Wang, Q.; Ding, J.; Chen, Q.: A facile dip-coating process for preparing highly durable superhydrophobic surface with multi-scale structures on paint films. *J Colloid Interface Sci* **2009**, *337*, 531-7.
- (25) Jerman, I.; Koželj, M.; Orel, B.: The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 232-245.
- (26) Carneiro, C.; Vieira, R.; Mendes, A. M.; Magalhães, F. D.: Nanocomposite acrylic paint with self-cleaning action. *Journal of Coatings Technology Research* **2012**, *9*, 687-693.
- (27) Cai, R.; Van, G. M.; Aw, P. K.; Itoh, K.: Solar-driven self-cleaning coating for a painted surface. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 829-835.
- (28) Park, Y. B.; Im, H.; Im, M.; Choi, Y. K.: Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 633-636.
- (29) Samuel, J. D. J. S.; Ruther, P.; Frerichs, H. P.; Lehmann, M.; Paul, O.; Rühle, J.: A simple route towards the reduction of surface conductivity in gas sensor devices. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *110*, 218-224.
- (30) Pernites, R. B.; Ponnampati, R. R.; Advincula, R. C.: Superhydrophobic-superoleophilic polythiophene films with tunable wetting and electrochromism. *Advanced materials* **2011**, *23*, 3207-13.
- (31) Nyström, D.; Antoni, P.; Holdcroft, S.; Hult, A.; Malmström Jonsson, E.; Vamvounis, G.: Solution-processed superhydrophobic conjugated polymer films. *Soft Matter* **2012**, *8*, 5753.
- (32) Foster, E. L.; De Leon, A. C. C.; Mangadiao, J.; Advincula, R.: Electropolymerized and polymer grafted superhydrophobic, superoleophilic, and hemi-wicking coatings. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 11025.
- (33) Darmanin, T.; Nicolas, M.; Guittard, F.: Synthesis and properties of perfluorinated conjugated polymers based on polyethylenedioxythiophene, polypyrrole, and polyfluorene. Toward surfaces with special wettabilities. *Langmuir* **2008**, *24*, 9739-46.
- (34) Chiu, Y.-C.; Kuo, C.-C.; Lin, C.-J.; Chen, W.-C.: Highly ordered luminescent microporous films prepared from crystalline conjugated rod-coil diblock copolymers of PF-b-PSA and their superhydrophobic characteristics. *Soft Matter* **2011**, *7*, 9350.
- (35) Deng, X.; Mammen, L.; Zhao, Y.; Lellig, P.; Müllen, K.; Li, C.; Butt, H. J.; Vollmer, D.: Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules. *Advanced materials* **2011**, *23*, 2962-2965.
- (36) Garrod, R. P.; Harris, L. G.; Schofield, W. C. E.; McGettrick, J.; Ward, L. J.; Teare, D. O. H.; Badyal, J. P. S.: Mimicking a Stenocara beetle's back for microcondensation using plasmachemical patterned superhydrophobic-superhydrophilic surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 689-693.
- (37) Zhang, J.; Han, Y.: "Dual-Parallel-Channel" shape-Gradient surfaces: Toward oriented and reversible movement of water droplets. *Langmuir* **2009**, *25*, 14195-14199.

- (38) Feng, L.; Zhang, Z.; Mai, Z.; Ma, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D.: A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43*, 2012-2014.
- (39) Ionov, L.; Houbenov, N.; Sidorenko, A.; Stamm, M.; Minko, S.: Smart microfluidic channels. *Advanced functional materials* **2006**, *16*, 1153-1160.
- (40) Xu, H.: Highly sensitive biosensors based on water-soluble conjugated polymers. *Chinese Science Bulletin* **2004**, *49*, 2227.
- (41) Qin, C.; Tong, H.; Wang, L.: Water-soluble phosphate-functionalized polyfluorene as fluorescence biosensors toward cytochrome c. *Science in China Series B: Chemistry* **2009**, *52*, 833-839.
- (42) Chen, P.; Yang, G.; Liu, T.; Li, T.; Wang, M.; Huang, W.: Optimization of opto-electronic property and device efficiency of polyfluorenes by tuning structure and morphology. *Polymer International* **2006**, *55*, 473-490.
- (43) Wu, S. H.; Huang, H. M.; Chen, K. C.; Hu, C. W.; Hsu, C. C.; Tsiang, R. C. C.: A Green Polymeric Light-Emitting Diode Material: Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-thiophene) End-Capped with Gold Nanoparticles. *Advanced functional materials* **2006**, *16*, 1959-1966.
- (44) Köhnen, A.; Irion, M.; Gather, M. C.; Rehmann, N.; Zacharias, P.; Meerholz, K.: Highly color-stable solution-processed multilayer WOLEDs for lighting application. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3301-3306.
- (45) Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C.: Block copolymer strategies for solar cell technology. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 1131-1156.
- (46) Lindgren, L. J.; Zhang, F.; Andersson, M.; Barrau, S.; Hellström, S.; Mammon, W.; Perzpn, E.; Inganäs, O.; Andersson, M. R.: Synthesis, characterization, and devices of a series of alternating copolymers for solar cells. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3491-3502.
- (47) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M.: New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- (48) Rai, V. K.; Srivastava, R.; K.Saxena; Kumar, P.; Chauhan, G.; Kamalasanan, M. N.: Synthesis and Characterization of Polyfluorene Derivatives for Blue Light Emitting Diode. *ASID* **2006**.
- (49) Molina, R. o.; Gómez-Ruiz, S.; Montilla, F.; Salinas-Castillo, A.; Fernández-Arroyo, S.; Ramos, M. a. d. M.; Micol, V.; Mallavia, R.: Progress in the Synthesis of Poly(2,7-Fluorene-alt-1,4-Phenylene), PFP, via Suzuki Coupling. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5471-5477.
- (50) Samperi, F.; Battiato, S.; Puglisi, C.; Giovanella, U.; Mendichi, R.; Destri, S.: Combined Techniques for the Characterization of Polyfluorene Copolymers and Correlation with their Optical Properties. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1811-1824.
- (51) Lee, J.-I.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.: Excimer and Aggregate Formations in Poly(fluorene)s. *ETRI Journal* **2002**, *24*, 409-414.
- (52) Miyaura, N.; Suzuki, A.: Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457-2483.
- (53) Fair, S. J. J. R.: Adsorptive Drying of Toluene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, *27*, 2078-2085.
- (54) Kim T. Nielsen, K. B., and Frederik C. Krebs: Removal of palladium nanoparticles from polymer materials. *Macromolecules* **2005**, *38*, 658-659.
- (55) Sui, A.; Shi, X.; Wu, S.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F.: Controlled Synthesis of Polyfluorenes via Kumada Catalyst Transfer Polycondensation with Ni(acac)₂/dppp as the Catalyst. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5436-5443.

- (56) Kawano, S. I.; Yang, C.; Ribas, M.; Balushev, S.; Baumgarten, M.; Müllen, K.: Blue-emitting poly(2,7-pyrenylene)s: Synthesis and optical properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7933-7937.
- (57) Kitts, C. C.; Vanden Bout, D. A.: The effect of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly(9,9'-dioctylfluorene). *Polymer* **2007**, *48*, 2322-2330.
- (58) Zhou, X. H.; Zhang, Y.; Xie, Y. Q.; Cao, Y.; Pei, J.: Effect of fluorenone units on the property of polyfluorene and oligofluorene derivatives: Synthesis, structure-properties relationship, and electroluminescence. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3830-3840.
- (59) Chunwaschirasiri, W.; Tanto, B.; Huber, D. L.; Winokur, M. J.: Chain Conformations and Photoluminescence of Poly(di-n-octylfluorene). *Physical Review Letters* **2005**, *94*.
- (60) S. H. Chen, A. C. S., C. H. Su and S. A. Chen: Crystalline Forms and Emission Behavior of Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **2005**, *38*, 379-385.
- (61) S. H. Chen, H. L. C., A. C. Su and S. A. Chen: Molecular Packing in Crystalline Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **2004**, *37*, 6833-6838.
- (62) Chen, C.-Y.; Chang, C.-S.; Huang, S.-W.; Chen, J.-H.; Chen, H.-L.; Su, C.-I.; Chen, S.-A.: Phase-Separation-Induced Gelation of Poly(9,9-dioctylfluorene)/Methylcyclohexane Solution. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4346-4354.
- (63) Knaapila, M.; Bright, D. W.; Stepanyan, R.; Torkkeli, M.; Almásy, L.; Schweins, R.; Vainio, U.; Preis, E.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; Monkman, A. P.: Network structure of polyfluorene sheets as a function of alkyl side chain length. *Physical Review E* **2011**, *83*.
- (64) Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y.; Bazan, G. C.: Controlled β -Phase Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Advanced materials* **2008**, *20*, 1882-1885.
- (65) Lu, H. H.; Liu, C. Y.; Chang, C. H.; Chen, S. A.: Self-Dopant Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) Via a Dipping Method for Efficient and Stable Pure-Blue Electroluminescence. *Advanced materials* **2007**, *19*, 2574-2579.
- (66) Chen, S. H.; Su, A. G.; Su, C. H.; Chen, S. A.: Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **2005**, *38*, 379-385.
- (67) Kawana, S.; Durrell, M.; Lu, J.; Macdonald, J. E.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Jukes, P. C.; Jones, R. A. L.; Bennett, S. L.: X-ray diffraction study of the structure of thin polyfluorene films. *Polymer* **2002**, *43*, 1907-1913.
- (68) Kawamura, T.; Misaki, M.; Koshiba, Y.; Horie, S.; Kinashi, K.; Ishida, K.; Ueda, Y.: Crystalline thin films of β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2247-2250.
- (69) A., S. H. C. a.; Su, C.: Noncrystalline Phases in Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Journal of Physical Chemistry* **2005**, *109*, 10067-10072.
- (70) Winokur, M.; Slinker, J.; Huber, D.: Structure, photophysics, and the order-disorder transition to the β phase in poly(9,9-(di-n,n-octyl)fluorene). *Physical Review B* **2003**, *67*.
- (71) <http://www.fotciencia.es/Publico/Info/premiados.aspx>: Celulosa superhidrófoba luminiscente.

CONCLUSIONES GENERALES

GENERAL CONCLUSIONS



incuenta
amigo de
esta ha



En esta Tesis se ha desarrollado un procedimiento sencillo para la preparación de recubrimientos superhidrófobos, transparentes y mecánicamente estables que se basa en la modificación superficial de partículas de sílice con PDMS de diferentes CL, mediante dos métodos: *fisisorción* y *quimisorción* (organosílices *blandas*) y su mezcla con dos matrices polimérica, PMMA y PDMS. Asimismo, se han conseguido superficies superhidrófobas a partir de organosílices *duras* empleando para su preparación, además de los métodos seguidos para la obtención de organosílices *blandas*, otras estrategias como la síntesis y modificación de partículas coloidales de sílice en una etapa o la texturización superficial de partículas coloidales de sílice mediante la combinación de micropartículas de organosílice *dura* con agregados de organosílice *blanda* o a partir de MTMS en una o dos etapas, con el fin de obtener estructuras de tipo *raspberry*. Estas organosílices *duras* también se han mezclado con las mismas matrices poliméricas con el objetivo de mejorar la estabilidad mecánica del recubrimiento.

Finalmente, se ha demostrado la versatilidad del procedimiento empleado en la preparación de recubrimientos superhidrófobos a partir de polímero y organosílice y se han desarrollado diferentes aplicaciones en las que la superhidrofobia juega un papel fundamental.

De los resultados de esta Memoria se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado que es posible controlar el tamaño de agregado de las organosílices *blandas* atendiendo a su OM%, que se puede variar con las condiciones experimentales como: método de modificación, longitud de cadena de PDMS, tiempo de agitación, grado de hidratación de la sílice y envejecimiento. Los agregados más pequeños (< 200 nm) se obtienen cuando se utiliza PDMS de cadena corta. Los segundos en tamaño ($220 \text{ nm} < Z_{\text{average}} < 350 \text{ nm}$) son agregados obtenidos mediante fisisorción sobre sílice hidratada de PDMS de longitud de cadena media durante 72 horas con una posterior etapa de envejecimiento. La topografía necesaria para conseguir superhidrofobia en una simple etapa se ha logrado mediante lo que se ha denominado como *topografía inducida químicamente*. Este método consiste en controlar la energía superficial y el tamaño de agregado de organosílice que está relacionado con la OM% así como, la elección de un disolvente adecuado (generalmente IPA) para llevar a cabo la dispersión de las partículas modificadas a partir de la cual se preparará el recubrimiento. Se ha demostrado que una $Rq_{260} < 100$ nm junto con una $Rq_{50} > 160$ nm, es suficiente para producir recubrimientos que muestren un comportamiento *pearl bouncing droplet* siendo simultáneamente transparentes siempre y cuando, el recubrimiento sea continuo y homogéneo.

2. La estructura del PDMS en la superficie de la sílice depende de las condiciones experimentales empleadas en la modificación superficial. Se ha observado que la estructura del PDMS en la superficie de A200 afecta considerablemente al tamaño del agregado de la organosílice y por lo tanto, controlando su estructura se puede controlar el $Z_{average}$.
3. En el caso de los recubrimientos a partir de organosílices *duras* no se consigue un comportamiento *pearl bouncing droplet* ya que, no se ha llegado a desarrollar una rugosidad continua en la nanoescala necesaria para este tipo de comportamiento. Solo se ha logrado alcanzar este comportamiento cuando estas organosílices se combinan con A200 u organosílices *blandas*. Por otro lado, el empleo de micropartículas de sílice reduce en gran medida la transparencia de los recubrimientos.
4. La estrategia empleada para dotar de propiedades mecánicas a los recubrimientos ha sido la introducción de las partículas de sílice en una matriz polimérica, concretamente PMMA y PDMS. En el caso del PDMS, el hecho de reunir superhidrofobia, estabilidad mecánica y transparencia en un mismo recubrimiento no ha sido posible debido a la fuerte interacción de la superficie de A200 con el PDMS que se traduce en grandes aglomerados (especialmente con PDMS-1487) y a la necesidad de preparar recubrimientos de elevado espesor para llevar a cabo un adecuado entrecruzamiento de la matriz. Ambas situaciones afectan negativamente a la transparencia. En el caso del PMMA, su interacción repulsiva con las partículas de sílice sin modificar y especialmente con A200, hace que sea posible la admisión de altos porcentajes de sílice sin perder sus cualidades poliméricas. Este hecho junto con las excelentes propiedades ópticas y estabilidad mecánica del PMMA son las principales responsables de la obtención de superficies ultrahidrófobas, con elevada transparencia y mecánicamente estables.
5. Se ha conseguido dotar de estabilidad mecánica a recubrimientos superhidrófobos y transparentes preparados a partir de las organosílices de los Capítulos I y III con la introducción de una matriz polimérica que actúa como fase continua. Se han obtenido θ_w muy parecidos al emplear PMMA y PDMS como matrices poliméricas pero, la transparencia y estabilidad mecánica de los recubrimientos a partir de PDMS es menor ya que, se requiere un mayor espesor y proporción de partículas elevada para lograr superhidrofobia. Los mejores resultados en lo que se refiere a propiedades ópticas y estabilidad mecánica se han obtenido con el recubrimiento $P^7_{H1-t}-50$ -PMMA ya que, el tamaño de agregado de organosílice es ideal para conseguir una topografía adecuada a la superhidrofobia y transparencia. Por lo tanto, esta organosílice se presenta como una excelente candidata para su empleo en aplicaciones como las descritas en el Capítulo VI.

6. Finalmente, los recubrimientos preparados en esta Memoria a partir de las organosílices descritas se han ensayado sobre soportes de diferente naturaleza (vidrio, celulosa y plásticos) comprobándose su utilidad y versatilidad en la aplicación, sin menoscabo de las propiedades intrínsecas de los soportes. Se puede conseguir hidrofobizar microfibras de celulosa mediante la inmersión de estas en una dispersión de P^7_{H1-t} en IPA. Se pueden obtener pinturas auto-limpiables mezclando P^7_{H1-t} con una pintura comercial basada en una resina acrílica. La mezcla de esta organosílice con PFO posibilita la preparación de recubrimientos luminiscentes y superhidrófobos en diferentes soportes. Se ha comprobado que la adición de la organosílice no interfiere en las propiedades fotofísicas del polímero.

In this Thesis, a simple process for the preparation of transparent, mechanically stable and superhydrophobic coatings, which is based on the surface modification of silica particles with PDMS of different CL using two methods: *physisorption* and *chemisorption* (*soft organosilicas*) and their blend with two polymer matrices, PMMA and PDMS, has been developed. Likewise, superhydrophobic surfaces were achieved from by *hard organosilicas* which have been prepared by using the same methods as for *soft organosilicas*, and by other strategies such as the synthesis and modification of colloidal silica in one pot or the texturization of the surface of the colloidal silica particles by combining micro *hard organosilica* particles with *soft organosilica* aggregates or using MTMS in one or two steps in order to obtain *raspberry-like* structures. These *hard organosilicas* have been also mixed with the same polymeric matrices to improve the mechanical stability of the coating.

Finally, the versatility of the process followed for the preparation of superhydrophobic coatings from polymer and organosilicas has been demonstrated and varied applications, where the superhydrophobicity plays a fundamental role, have been developed. From the results of this work, the following conclusions can be drawn:

1. The OM% controls the aggregate size of *soft organosilicas*. OM% can be varied by the experimental conditions: modification method, PDMS chain length, stirring time, silica hydration degree, and aging. The smallest aggregates (< 200 nm) are obtained when using short chain lengths of PDMS. Second smallest (~220 nm) are aggregates obtained by physisorbing medium chain length PDMS of hydrated A200, during 72h and leaving the modified particles to age. The topography needed to obtain superhydrophobicity, in a facile one-step, has been achieved by the application of the so-called *chemically guided topography*. This consists on controlling the surface energy and size of organosilica aggregates which is related to OM%, by the chemical modification of the nanoparticle surface and the correct choice of the solvent (generally IPA) in which the particle suspension is prepared to obtain the coating. It have been proved that a $Rq_{260} < 100$ nm together with a $Rq_{50} > 160$ nm is enough to produce *pearl bouncing droplet* behaviour being the coating simultaneously transparent provided that, it is continuous and homogeneous.
2. The surface structure of PDMS chains on silica surface is very strongly dependent on the experimental conditions under which the modification takes place. It was observed that the PDMS structure on the silica surface affects considerably the aggregate size of the organosilica and hence, controlling the surface structure of the organosilica allows tuning the $Z_{average}$.
3. In the case of the *hard organosilicas*, the *pearl bouncing droplet* behavior is not achieved due to the lack of continuous roughness at the nanoscale. This behavior is only attained

when the *hard* organosilicas are combined with A200 particles or *soft* organosilica aggregates. On the other hand, the use of organosilica microparticles reduces strongly the transparency of the coatings.

4. The strategy to provide mechanical properties to coatings has been the introduction of the silica particles into a polymer matrix, particularly PDMS and PMMA. In the case of PDMS, superhydrophobicity, mechanical stability, and transparency have not been found in the same coating due to the strong interaction between silica surface of A200 and PDMS (specially with PDMS-1487), which is translated into large agglomerates, and large thickness, which is necessary to carry out an adequate crosslinking of the polymer matrix. Both situations affect negatively to the transparency. In the case of PMMA, its repulsive interaction with silica particles without surface modification, especially A200, makes possible the addition of high percentages of silica without losing the polymer properties. This fact together with the excellent optical properties and the mechanical stability of PMMA are the main responsible to obtain ultrahydrophobic, highly transparent, and mechanically stable surfaces.
5. Mechanically durable, transparent, and superhydrophobic coatings have been prepared from organosilicas of Chapter I and III a polymer matrix, which acts as continuous phase. When the organosilicas are introduced into the polymer matrices, similar θ_w are obtained for both polymers but, the transparency and mechanical stability for PDMS coatings decrease as a result of the thickness and high ratio of particles which is needed to get superhydrophobicity. The best coating referred to optical properties and mechanical stability has been P^7_{H1-t} -50-PMMA due to its $Z_{average}$ is ideal to get an adequate topography to achieve superhydrophobicity and transparency. Therefore, this organosilica is presented as an excellent candidate to use in applications described in Chapter VI.
6. Finally, the coatings prepared from the organosilica described in this Thesis from the organosilicas have been tested on several supports with different nature (glass, cellulose and plastics) proving the usefulness and versatility, without losing the intrinsic properties of the supports. Microfibers of cellulose have been hydrophobized by immersion of the fibers in IPA dispersion of P^7_{H1-t} . By mixing of the organosilica P^7_{H1-t} with a commercial paint based on an acrylic resin, it was possible to get paintings which exhibit self-cleaning behavior. The blend of this organosilica with PFO enables the preparation of luminescent and superhydrophobic coatings in different supports. The addition of the organosilica doesn't interfere in the photophysical properties of the polymer.

APÉNDICE DE
MATERIALES Y
TÉCNICAS
INTRUMENTALES



Contenido:

1. Materiales y proveedores	283
2. Técnicas de caracterización de las organosílices y sus mezclas con polímeros	
2.1. Análisis elemental	283
2.2. Superficie específica (S_{BET})	283
2.3. Dispersión dinámica de luz (DLS)	284
2.4. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	
2.4.1. RMN en estado sólido	284
2.4.2. 1H -RMN en disolución	285
2.5. Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)	285
2.6. Análisis termogravimétrico (TGA).....	285
2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	285
2.8. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	286
3. Preparación de los recubrimientos	286
3.1. Deposición mediante Spin-coating	287
3.2. Deposición mediante Spray-coating	287
3.3. Deposición mediante Bar-coating.....	288
4. Técnicas de caracterización de los recubrimientos.	
4.1. Medidas de ángulo de contacto.....	289
4.2. Espectroscopia UV-Visible	290
4.3. Espectroscopia de fluorescencia	291
4.4. Difracción de rayos X (DRX)	291
4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	291
4.6. Microscopia Confocal.....	292
4.7. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	292
4.8. Test de scratching.....	293

1. Materiales y Proveedores

Los materiales empleados en esta Tesis, así como los proveedores que los han suministrado se resumen en la siguiente tabla (Tabla AMTI-1):

Table AMTI-1: List of materials and suppliers.

Material	Supplier
A200	Degussa
DBLT	ABCR
EG50	Degussa
Ethanol	Analar NormanPur
Isopropyl alcohol	Scharlau
MTMS	Aldrich
NH ₄ OH	Panreac
PDMS	ABCR
PMMA	Aldrich
Polydiethoxysilane	ABCR
PTSA	Aldrich
RES	Glasurit
TEOS	Aldrich
Toluene	EMSURE

2. Técnicas de caracterización de organosílices y sus mezclas con polímeros

2.1. Análisis elemental

El porcentaje de carbono contenido en las organosílices preparadas se obtuvo mediante un microanalizador elemental *LECO CHNS-932*. El error de esta técnica es $\pm 0,3\%$.

2.2. Superficie específica (S_{BET})

La superficie específica de las sílices se determinó con un Micromeritics *3000 TRISTAR*. Previamente, las muestras se desgasificaron a 300 °C bajo una corriente de nitrógeno. La superficie específica se calculó aplicando el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Por otro lado, se llevaron a cabo isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para la sílice S4 con el fin de determinar su tamaño de poro.

2.3. *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

El tamaño de agregado de las sílices modificadas se ha evaluado por dispersión dinámica de luz (DLS) en dispersión empleando etanol e isopropanol como disolventes en una concentración de sílice de $0,05 \text{ mg.ml}^{-1}$. Las dispersiones se mantuvieron con agitación magnética durante 48 h. El diámetro medio del agregado (Z_{average}), así como su índice de polidispersidad (Pdi), se determinaron a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ usando un *Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments)*. El intervalo de medida de este aparato es de $0,3 \text{ nm}$ a $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro de partícula. El equipo está provisto de un láser estándar de 633 nm de longitud de onda y emplea *Non-Invasive Backscatter Optics (NIBS)* para mejorar su rendimiento.

2.4. *Resonancia magnética nuclear (RMN)*

2.4.1. *RMN en estado sólido*

Para elucidar la estructura de las organosílices estudiadas en los Capítulos I y III, se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si , ^{13}C y ^1H como técnica de caracterización. Los experimentos de RMN se realizaron en un espectrómetro *Bruker AvanceTM 400 (Bruker Analytik GmbH Karlsruhe, Alemania)* equipado con un imán superconductor (*Bruker Ultrashield*) de $9,4 \text{ T}$ con hueco de 89 mm de diámetro. Las frecuencias de resonancia para ^{13}C y ^{29}Si son $100,62$ y $79,49 \text{ MHz}$, respectivamente. Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente mediante el uso de una sonda de RMN CP-MAS de doble resonancia. Las muestras se molieron e introdujeron en un rotor de circonio de 4 mm de diámetro cerrado con un tapón de *Kel-F* y se rotaron a una frecuencia de 5 kHz . La duración del pulso de 90° fue $3,5\text{-}4,5 \text{ }\mu\text{s}$ en todos los casos utilizándose un desacoplamiento de protones de alta energía. Los desplazamientos químicos se referenciaron frente a tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de RMN de ^{29}Si se obtuvieron con 4 ms de tiempo de contacto CP, 4 s de tiempo de espera, 41.000 adquisiciones y 80 Hz de ancho de banda.

Los espectros de RMN de ^{13}C se adquirieron con un tiempo de contacto CP de 3 ms y un tiempo de espera de 3 s . Cada espectro se obtuvo con 4.608 acumulaciones y 200 Hz de ancho de banda.

2.4.2. ^1H -RMN en disolución

Los experimentos de ^1H -RMN en disolución para elucidar la estructura del PFO se realizaron utilizando cloroformo como disolvente en un equipo *Varian Unity* a 300 MHz. Los espectros se registraron a 25 °C y se referenciaron frente cloroformo ($\delta = 7,26$ ppm). El tiempo de adquisición fue de 1 s, el tiempo de relajación de 4 s y el ángulo del pulso de 60°. El espectro se obtuvo con un mínimo de 32 acumulaciones.

2.5. Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)

La espectroscopia infrarroja se ha empleado para el análisis estructural de las sílices con distintos niveles de hidratación. En esta Tesis se ha trabajado en modo reflectancia total atenuada (ATR).

El espectrofotómetro utilizado fue un *Perkin-Elmer spectrum-One* del tipo FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Las condiciones específicas para la obtención de cada espectro fueron las siguientes: el intervalo de números de onda fue de 400 a 4000 cm^{-1} , la resolución de 2 cm^{-1} y el número de barridos igual a 4.

2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los sistemas presentados en esta Memoria se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico (TGA). Las curvas termogravimétricas se han registrado con una termobalanza *TAQ500* de TA Instruments empleando atmósfera de aire. Los experimentos recogidos en esta Tesis se llevaron a cabo en modo dinámico de alta resolución (Hi-Res Dynamic) desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad inicial de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. Este modo modula la velocidad de calentamiento en función de la pérdida de peso registrada en la masa del material. El parámetro de sensibilidad de este modo es de 1,00 y la resolución de 4 °C. Los pesos de las muestras estudiadas variaron entre los 5 y 10 mg.

2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron con un calorímetro

TAQ100 de TA Instruments, con sistema de enfriamiento. El aparato se calibró previamente con indio como patrón ($T_m = 156.6$ °C, $\Delta H = 28.45$ J·g⁻¹). Los micro/nano compuestos que aparecen en el Capítulo IV se sometieron a un calentamiento previo

desde 20 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C·min⁻¹. Seguidamente se enfriaron a 100 °C·min⁻¹ hasta temperatura ambiente para finalmente realizar un último ciclo de calentamiento a 10 °C·min⁻¹ hasta 200 °C.

Por otro lado, las muestras del Capítulo V y VI en el que el PDMS y el PFO se emplean como matriz polimérica, se sometieron a un ciclo térmico similar, sin embargo el intervalo de temperaturas empleado fue de -80 °C a 20 °C y 30 °C a 245 °C, respectivamente. Los resultados que aparecen en este trabajo son referidos al barrido de calentamiento.

El peso de las cápsulas osciló entre 5-7 mg y las temperaturas de las principales transiciones térmicas de fusión y cristalización se han determinado a partir de los máximos y mínimos de las correspondiente endotermas o exotermas, respectivamente. El calor de fusión se determinó como el área bajo la endoterma de fusión. La temperatura de transición vítrea, T_g , se ha tomado como T_g onset, que se puede definir como temperatura a la que se inicia un cambio de calor específico del material y se ha calculado aplicando el método de las tangentes.

2.8. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular del polifluoreno (PFO) se determinó mediante GPC Waters 1515 equipado con un IR Waters 2414 y un horno termostatzado con tres columnas Waters Styragel[®] de 150 mm de longitud cada una y con tamaños de poro nominales de 10², 10⁴ y 10⁶ Å. El polímero se disolvió en una disolución del 99,5% de THF estabilizada con 250 ppm de butil hidroxitolueno (BHT) a 35 °C. La velocidad de flujo fue de 1 ml/min suministrado por una bomba Isocratic HPLC Waters. Para la determinación de la distribución de pesos moleculares del PFO, se ha calibrado utilizando patrones de poliestireno de pesos moleculares conocidos y baja PDI.

3. Preparación de los recubrimientos

La preparación de los recubrimientos a partir de organosílices descritos en esta Memoria se llevó a cabo a partir de dispersiones en etanol e isopropanol de estas organosílices con una concentración de 27 mg·mL⁻¹. Las dispersiones se agitaron durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, las dispersiones se emplearon para preparar los recubrimientos mediante spin-coating y spray-coating.

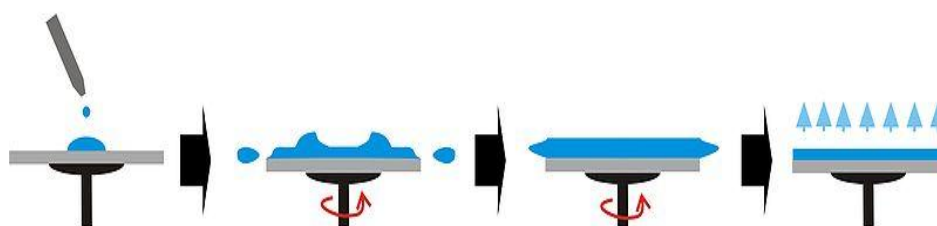
Para obtener los recubrimientos a partir de sílices sin modificar y organosílices con polímero, se partió de dispersiones en tolueno de ambos componentes. La deposición de las dispersiones se realizó mediante spin-coating, spray-coating y bar-

coating. Mediante spin-coating y bar-coating se realizaron deposiciones en un soporte de vidrio mientras que, mediante spray-coating se recubrieron además de vidrio, soportes como papel convencional, membranas de celulosa o membranas plásticas de PE, PMMA, PS y PP.

3.1. Deposición mediante spin-coating

El spin-coater que se empleó es el modelo *WS-650Mz-23NPP/LITE* de la casa *Laurell Technologies Corporation*. Primeramente, se optimizó el método de deposición y finalmente las condiciones determinadas como más idóneas constan de tres etapas, cuya velocidad y duración son las siguientes: 500 rpm/1 s, 1500 rpm/10 s y 2000 rpm/30s. El espesor obtenido mediante este programa es constante y aproximadamente de 1-1,5 μm , dependiendo del tipo de recubrimiento es decir, si contiene matriz polimérica o no. El procedimiento para llevar a cabo los recubrimientos mediante spin-coating aparece en el Esquema AMTI-1.

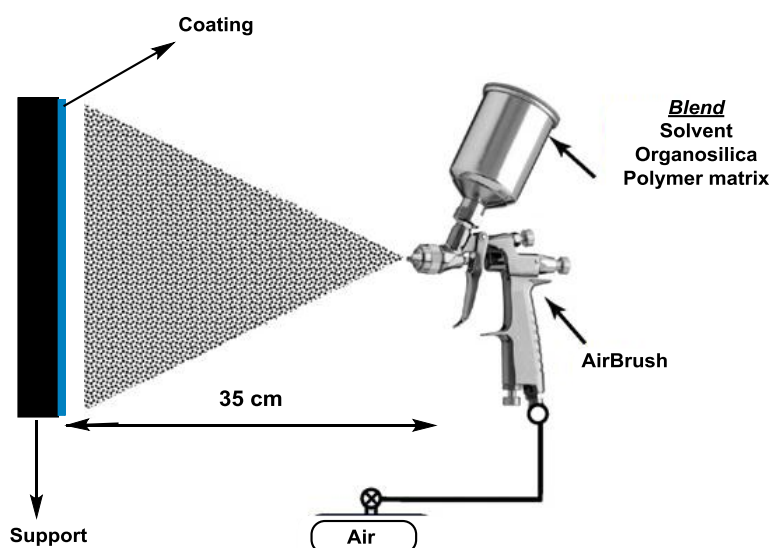
Scheme AMTI-1: Deposition by spin-coating.



3.2. Deposición mediante spray-coating

El procedimiento de deposición de spray-coating se representa en el Esquema AMTI-2. Este método tiene como ventaja la versatilidad de aplicación sobre cualquier soporte con cualquier dimensión. El aerógrafo empleado fue el modelo *AB931* de la casa *Sealey*. La presión de aire empleado fue de 20 psi (1,4 bar) y la distancia entre la salida de aerógrafo y el soporte de unos 35 cm. El número de aplicaciones oscila entre 7 y 10, aproximadamente. El espesor obtenido mediante esta técnica depende principalmente del número de aplicaciones, siendo generalmente superior a 1,5 μm pero en ningún caso excede las 3 μm de espesor, pero también depende del tipo de recubrimiento es decir, si contiene matriz polimérica o no.

Scheme AMTI-2: Deposition by spray-coating.

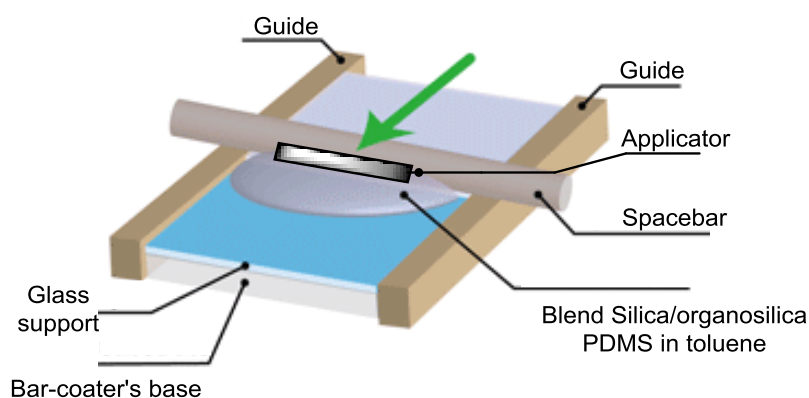


3.3. Deposición mediante bar-coating

Para los recubrimientos compuestos PDMS/sílice se usó la técnica de bar-coating debido a que al incluir la etapa de curado el espesor final debe ser mayor que para el resto de las muestras. Además, al producirse un entrecruzamiento de la mezcla es necesario emplear un procedimiento que facilite la limpieza del aparato.

El Esquema AMTI-3 ilustra el procedimiento para preparar los recubrimientos mediante esta técnica. El bar-coater manejado fue un *K Paint Applicator* de *RK Print Coat Instruments*. En los experimentos del Capítulo V se ha empleado un aplicador de 100 μm de altura que proporciona un espesor final de unas 10 μm una vez evaporado el disolvente. La mezcla se extendió sobre soportes de vidrio a una velocidad constante.

Scheme AMTI-3: Deposition by bar-coating.



El orden de espesor, de mayor a menor, obtenido mediante los procedimientos de deposición descritos es el siguiente: bar-coating > spray-coating > spin-coating.

4. Técnicas de caracterización de los recubrimientos

4.1. Medidas de ángulo de contacto

Las medidas de ángulos de contacto estáticos (θ_w o θ_D) y dinámicos (ángulo de avance, θ_{adv} , y ángulo de retroceso, θ_{rec}) se realizaron con un tensiómetro *Attension Theta* a temperatura ambiente mediante el método Drop Shape (Woodward.R.P.; Contact Angle Measurement Using the Drop Shape Method). El tensiómetro está provisto de un dispensador de gota automático con una jeringa de precisión *Hamilton* (1 mL) y una aguja de 51 mm de diámetro (Kel-F Hub Needles *Hamilton* de gauge 22, style point AS).

En las medidas dinámicas, en primer lugar se dispensó una gota de 5 μl sobre la que se fue añadiendo disolvente progresivamente a una velocidad de 0,2 $\mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta llegar a un volumen final de 10 μl . Seguidamente se retiraron 5 μl a la misma velocidad, capturando 10 imágenes por segundo durante toda la medida. Finalmente, la aguja se separó de la gota. Si en el momento en el que la aguja se separa de la gota, esta rueda se considera que el θ_{adv} coincide con θ_{rec} y por tanto, la histéresis es nula. Para determinar el ángulo de contacto de cada imagen se empleó el método de ajuste de Young-Laplace. Las mediciones se repitieron en 5 zonas diferentes de cada muestra, dando como valor final la media de estas medidas. Los valores θ_w , θ_{adv} y θ_{rec} se obtuvieron como se observa en la Figura AMTI-1, donde el θ ($^\circ$) se representa en función del volumen de la gota. Como muestra esta figura, θ_{adv} y θ_{rec} se tomaron cuando se alcanzan un *plateau* en el valor. El valor inicial de 5 μl se consideró como θ_w (ó θ_D) y se encuentra entre θ_{adv} y θ_{rec} .

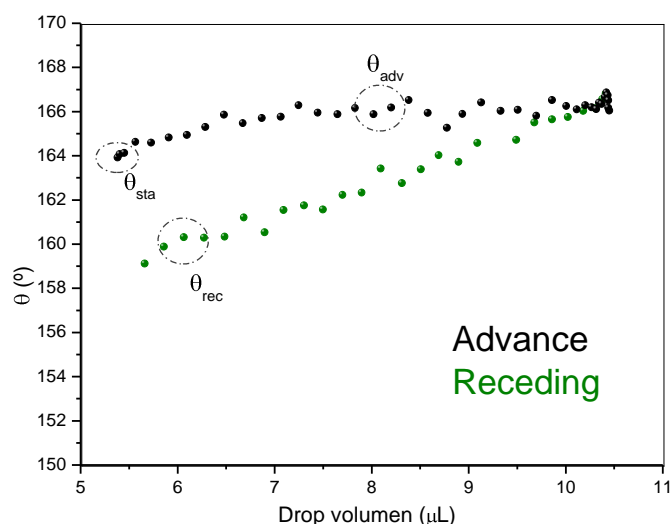


Figure AMTI-1: θ as a function of the drop volume for the dynamic contact angle measurements.

Hay que tener en cuenta que a la hora de medir ángulos dinámicos, la aguja permanece dentro de la gota distorsionando levemente su forma y por tanto, los valores de ángulo de contacto son menores que en la realidad.

4.2. Espectroscopia UV-Visible

Las propiedades ópticas de los recubrimientos, en términos de transparencia se evaluaron en la región visible del espectro de luz. La trasmisión global de luz visible se determinó con ayuda de un espectrofotómetro UV-visible *Varian Cary 3Bio*. Se llevo a cabo un barrido de 900 nm a 250 nm de longitud de onda, obteniendo el porcentaje de transmitancia a 500 nm, que es el valor más frecuentemente usado en la literatura. Las medidas ópticas se realizaron sobre soportes de vidrio con dimensiones 22 x 22 mm y espesor de 150 μm donde se depositó el recubrimiento.

Los espectros de absorción UV-Vis del PFO en disolución ($[M] = 1,7 \times 10^{-6} \text{ M}$) y sus respectivos recubrimientos compuestos se registraron en el mismo espectrofotómetro e intervalo de longitudes de onda.

4.3. Espectroscopia de fluorescencia

La emisión del PFO en disolución y de sus respectivos recubrimientos compuestos se determinó con un espectrofotómetro de fluorescencia *Varian modelo Cary Eclipse* en

el intervalo de λ comprendido entre 250 a 850 nm. La fuente de excitación utilizada fue una lámpara de Xenon y la longitud de onda de excitación elegida (λ_{exc}) de 385 nm.

Para registrar los espectros de emisión de los recubrimientos se empleó una rejilla del 1% de atenuación de la señal de emisión y fue necesario acoplar al fluorímetro un accesorio especial; *Perkin Elmer Front Surface*, para colocar el recubrimiento en posición adecuada y determinar así su fluorescencia. En el caso de PFO en disolución se emplearon cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

4.4. Difracción de rayos X (DRX)

Para el estudio de la cristalinidad del PFO se registraron difractogramas de rayos X (DRX) a temperatura ambiente con un difractómetro *Bruker D8 Advance* dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre, con espejo de Göbel (haz paralelo), pudiendo trabajar con un detector de centelleo o Vantec. Se aplicaron un voltaje de aceleración y una corriente de 40 kV y 35 mA, respectivamente, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 0,154$ nm) provista de un filtro de Ni. El calibrado del equipo se realizó con una muestra de silicio puro.

Los ensayos se realizaron en el intervalo de ángulos de $5 < 2\theta < 40$ (WAXS). Los datos proporcionados por los haces difractados se almacenaron en un ordenador conectado al equipo; siendo la velocidad de barrido de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. La distancia entre planos cristalinos del material se calculó mediante la ecuación de Bragg (Ecuación AMTI-1),

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{[AMTI-1]}$$

donde λ es la longitud de onda de los RX incidentes, n es un número entero que representa los planos cristalinos y θ es el ángulo de difracción.

4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial, continuidad y homogeneidad de los recubrimientos, se estudió con un microscopio modelo *Philips XL30* en modo convencional de alto vacío equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de electrones de 15 kV.

Para realizar las medidas, el soporte donde se depositó el recubrimiento se fracturó y cubrió con una capa de Au-Pd de 3-4 nm de espesor mediante un equipo *Polaron SC7640* a una presión de argón de 0,1 Torr y a una corriente de 10 mA durante 10 min.

Para poder registrar el espesor de los recubrimientos obtenidos la superficie se inclinó 45°.

Algunas de las imágenes de SEM, como por ejemplo la superficie de las partículas tipo *raspberry-like*, se obtuvieron con un microscopio de emisión de campo *FE-SEM Hitachi SU8000* con un voltaje de aceleración de 0,5 Kv. En este caso no fue necesaria una metalización previa de las muestras

4.6. Microscopia Confocal

Para la evaluación de la topografía superficial en la macro/micro escala así como la continuidad de los recubrimientos, se empleó un microscopio confocal sin contacto de alta resolución *μSurf explorer (NanoFocus)* equipado con una fuente de luz LED. Las medidas se realizaron durante dos estancias predoctorales en el Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) en Dresden (Alemania).

La rugosidad, ondulación y dimensión fractal se obtuvieron a partir de imágenes en 1000 μm x 1000 μm (macro escala) y 260 μm x 260 μm (micro escala) cuya resolución en micras en XY y Z es:

Resolución lateral XY:

- 1600 μm x 1600μm (zoom a 1000 μm x 1000 μm) = 3,1 μm
- 260 μm x 260 μm = 0,5 μm

Resolución en Z:

- 1600 μm x 1600μm (zoom a 1000 μm x 1000 μm) = 20 nm
- 260 μm x 260 μm = 3 nm

Los perfiles se tomaron tanto en 3D como en 2D.

4.7. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La topografía de los recubrimientos obtenidos a partir de organosílices *blandas* se examinó usando el microscopio de fuerza atómica *Veeco Dimensión V D3100V* (SFM, DI III, Digital Instruments, EE.UU.) operando en modo de contacto intermitente o "*tapping mode*". Al igual que las medidas de Microscopia Confocal, la doctoranda realizó estas medidas en el IPF en Dresden (Alemania).

Se emplearon puntas de silicio con una constante de resorte de 1,5-6,3 N·m⁻¹ y una frecuencia de resonancia de 230-340 kHz. Los valores de rugosidad se obtuvieron a partir de imágenes en 2 μm x 2 μm y 50 μm x 50 μm. La superficie se escaneó a 0,430 kHz y 0,970, respectivamente, como velocidad de barrido para

adquirir las imágenes. La resolución en XY es de 512 x 512 líneas y la resolución en Z es de varios nanómetros.

Para el resto de las muestras se empleó un equipo de AFM de la marca Veeco modelo *Multimode* con un microscopio *Nanoscope IVa* operando del mismo modo (*tapping mode*). El cantiliver utilizado fue el modelo *RTESP* y el material de la punta fue silicio dopado con fósforo cuya frecuencia de resonancia es de 310-350 kHz y con una constante de resorte de 20-80 N·m⁻¹. En este caso, las velocidades de barrido fueron de 0,5 kHz para adquirir las imágenes en 2 μm x 2 μm y 0,3 kHz para imágenes en 50 μm x 50 μm. El análisis de las imágenes (Rq y rs) se llevó a cabo mediante dos softwares: *Nanoscope analysis* y *V6.14r1*.

4.8. Test de rayado

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos PMMA/SiO₂ se evaluaron mediante un test de rayado realizado mediante un *CSM Nano Scratch Tester* (NST). Para este test se usa un lápiz óptico con punta esfero-cónica (indentador) con un radio de 10 μm y se dibujan a velocidad constante rayas sobre el sustrato a ensayar, ya sea con una carga constante o progresiva. En este caso la carga aplicada fue progresiva variando desde 3 hasta 600 mN a una velocidad de 1,194 N·min⁻¹. Se determinaron las cargas normales críticas: LC1 que es la carga normal a la que aparece la primera grieta o fallo en la película y LC2 que es la carga normal a la que se produce la delaminación completa del recubrimiento. La longitud del raspón superficial ocasionado y la velocidad a la que se avanza por el recubrimiento produciendo el rayado fueron 2 mm y 4 mm·min⁻¹, respectivamente. La Figura AMTI-2 muestra las imágenes correspondientes a la creación de la primera grieta y la delaminación completa del recubrimiento PMMA puro.

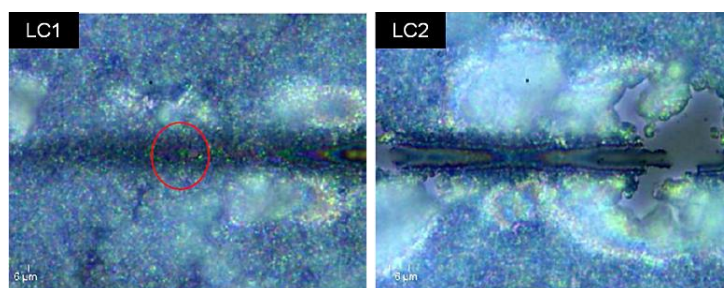


Figure AMTI-2: First crack (LC1) and complete delamination (LC2) of a coating of PMMA pure from the scratching test.

Las medidas se llevaron a cabo en Suiza en el laboratorio perteneciente al grupo CSM Instruments.



APPENDIX I

Table A-1: Characterization data of *soft* organosilicas and their coatings. A is the ratio between the aged and initial aggregate size in **ETH**.

Sample	Reaction Stirring Time (h)	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} ETH (nm)	Pdi _{ETH}	A	θ _w (°)	Δθ (°)
A200	--	--	189.6	282±19	0.37±0.07	1	48±1	--
C⁷_{H1}	2	9.1	122	241±3	0.30±0.03	1	163±2	2±2
C⁷_{H1-t}	2	9.1	122	176±15	0.22±0.03	0.73	163±2	7±1
4×C⁷_{H1}	2	15.5	72	277±5	0.36±0.03	1	162±3	1±1
C²³_{H1}	2	16.7	65	765±46	0.41±0.06	1	160±3	7±2
C²³_{H1-t}	2	16.7	65	481±21	0.36±0.04	0.63	159±2	4±2
C²³_{H2}	2	20.2	61	968 ±18	0.30±0.04	1	162±2	5±1
C²³_{H2-S- CH2Cl2}	2	19.1	61	608±36	0.49±0.02	0.63	160±2	4±1
C²³_{H3}	2	31.6	50	775±26	0.34±0.03	1	157±5	11±6
C²³_{H3-t}	2	31.6	50	574±56	0.56±0.08	0.74	159±2	4±1
C²³_{H3-S-IPA}	2	17.5	69	470±44	0.40±0.08	0.61	163±1	3±1
C⁵⁷_{H1}	2	18.9	65	695±31	0.57±0.11	1	160±2	5±2
C⁵⁷_{H1-t}	2	18.9	65	459±78	0.36±0.11	0.66	161±2	2±2
C⁵⁷_{H1-S- CH2Cl2}	2	16.5	62	356±4	0.29±0.07	0.51	161±1	3±1
C⁵⁷_{H2}	2	22.9	59	1190	0.7	1	155±5	13±6
C⁵⁷_{H2-t}	2	22.9	59	605±13	0.57±0.01	0.51	163±2	4±2
C⁵⁷_{H2-T}	2	22.9	59	762±30	0.22±0.04	0.64	160±3	5±1
C⁵⁷_{H2-S- CH2Cl2}	2	24	59	992	0.7	0.83	161±2	7±1
C⁵⁷_{H2-S-IPA}	2	19.7	82.3	475±13	0.28±0.04	0.40	164±1	3±1
C²⁴³_{H1}	2	15.4	68	1513	0.48	1	150±5	13±2
C²⁴³_{H1-t}	2	15.4	68	450±7	0.50±0.05	0.30	159±1	4±2
P⁷_{H1}	72	8.8	108	188±1	0.20±0.01	1	163±2	11±2
P⁷_{H1-t}	72	8.8	108	178±1	0.24±0.02	0.95	162±1	12±1
4×P⁷_{H1-t}	72	7.8	107	177±1	0.20±0.02	0.95	162±2	11±2

Continuation of Table A-1: Characterization data of *soft* organosilicas and their coatings. A is the ratio between the aged and initial aggregate size in **ETH**.

Sample	Reaction Stirring Time (h)	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} ETH (nm)	Pdi _{ETH}	A	θ _w (°)	Δθ (°)
P ⁷ _{H2}	72	8.3	107	190±1	0.21±0.02	1	161±2	11±1
P ²³ _{H1}	72	19.1	67	404±20	0.45±0.04	1	164±2	3±1
P ²³ _{H1-t}	72	19.1	67	329±6	0.48±0.08	0.81	164±1	1±1
P ⁵⁷ _{H1-t}	72	19.3	66	383±15	0.28±0.05	1	162±1	2±1
2×P ⁵⁷ _{H1-t}	72	24.2	62	327±1	0.25±0.01	1	163±1	1±1
P ⁵⁷ _{H12}	72	22.4	53	973±52	0.29±0.09	1	159±1	13±1
P ⁵⁷ _{H12-t}	72	22.5	56	598±12	0.56±0.07	0.61	161±1	6±1
P ⁵⁷ _{H12-S-IPA}	72	22.5	56	565±27	0.34±0.05	0.58	159±1	5±2
P ²⁴³ _{H1}	72	22	54	1538	0.91	1	116±4	--
P ²⁴³ _{H1-S-IPA}	72	22	54	1273	0.86	0.83	121±3	--
P ⁶⁶² _{H1}	72	27.7	41	1289	1	1	130±5	--
P ⁶⁶² _{H1-S-IPA}	72	27.4	41	2460	0.75	1.9	129±3	--
P ¹⁴⁸⁷ _{H1}	72	27.2	47	3008	0.90	1	114±5	--
P ¹⁴⁸⁷ _{H1-S-IPA}	72	27.5	47	2965	0.91	0.65	117±3	--
P ⁷ _{H1}	2	7.0	123	189±2	0.21±0.06	1	161±2	11±1
P ²³ _{H1}	2	16.3	64	479±34	0.42±0.05	1	164±2	4±1
P ⁵⁷ _{H1}	2	16.5	68	446±43	0.45±0.09	1	163±3	3±1
P ⁵⁷ _{H1-t}	2	16.5	68	244±3	0.29±0.03	0.55	162±1	1±1
P ⁵⁷ _{H2}	2	17.7	80	685±37	0.46±0.11	1	161±1	6±1
P ⁵⁷ _{H2-S-IPA}	2	17.7	80	329±4	0.40±0.01	0.48	163±1	1±1
P ⁵⁷ _{H3}	2	13.3	85	274±3	0.39±0.06	1	165±1	0±0
P ⁵⁷ _{H3-t}	2	13.3	85	206±2	0.25±0.01	0.75	167±4	0±0

Table A-2: Characterization data of *soft* organosilicas and their coatings. A is the ratio between the aged and initial aggregate size in IPA.

Sample	Reaction Stirring Time (h)	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} IPA (nm)	Pdi _{IPA}	A	θ _w (°)	Δθ (°)
A200	--	--	189.6	294±9	0.13±0.01	1	51±1	--
C⁷_{H1}	2	9.1	122	218±3	0.20±0.02	1	161±7	3±2
C⁷_{H1-t}	2	9.1	122	181±3	0.23±0.02	0.83	160±2	7±2
4×C⁷_{H1}	2	15.5	72	322±16	0.45±0.05	1	161±3	0±0
C²³_{H1-t}	2	16.7	65	228±7	0.20±0.01	--	161±3	0±0
C²³_{H2}	2	20.2	61	301±7	0.50±0.04	1	160±2	0±0
C²³_{H2-S- CH2Cl2}	2	19.1	61	247±33	0.45±0.07	0.82	161±2	0±0
C²³_{H3}	2	31.6	50	437±9	0.67±0.11	1	163±1	0±0
C²³_{H3-t}	2	31.6	50	260±4	0.43±0.03	0.59	162±1	0±0
C²³_{H3-S-IPA}	2	17.5	69	506±25	0.47±0.11	1.1	162±2	0±0
C⁵⁷_{H1-S- CH2Cl2}	2	16.5	62	218±5	0.25±0.01	--	166±6	0±0
C⁵⁷_{H2}	2	22.9	59	402±5	0.40±0.02	1	165±1	0±0
C⁵⁷_{H2-t}	2	22.9	59	397±42	0.45±0.02	0.98	164±2	0±0
C⁵⁷_{H2-T}	2	22.9	59	243±7	0.31±0.04	0.60	165±2	0±0
C⁵⁷_{H2-S- CH2Cl2}	2	24	59	390±61	0.39±0.12	0.97	163±1	0±0
C⁵⁷_{H2-S-IPA}	2	19.7	82.3	351±7	0.42±0.05	0.87	162±3	0±0
C²⁴³_{H1}	2	15.4	68	328±1	0.42±0.01	1	166±3	0±0
C²⁴³_{H1-t}	2	15.4	68	329±14	0.43±0.03	1	165±1	0±0
P⁷_{H1}	72	8.8	108	187±17	0.18±0.05	1	155±3	12±3
P⁷_{H1-t}	72	8.8	108	185±15	0.15±0.02	0.98	159±3	11±2
P²³_{H1-t}	72	19.1	67	212±1	0.21±0.07	--	161±4	0±0
2×P⁵⁷_{H1-t}	72	24.2	62	232±6	0.25±0.02	--	161±2	0±0

Continuation of Table A-2: Characterization data of *soft* organosilicas and their coatings. A is the ratio between the aged and initial aggregate size in IPA.

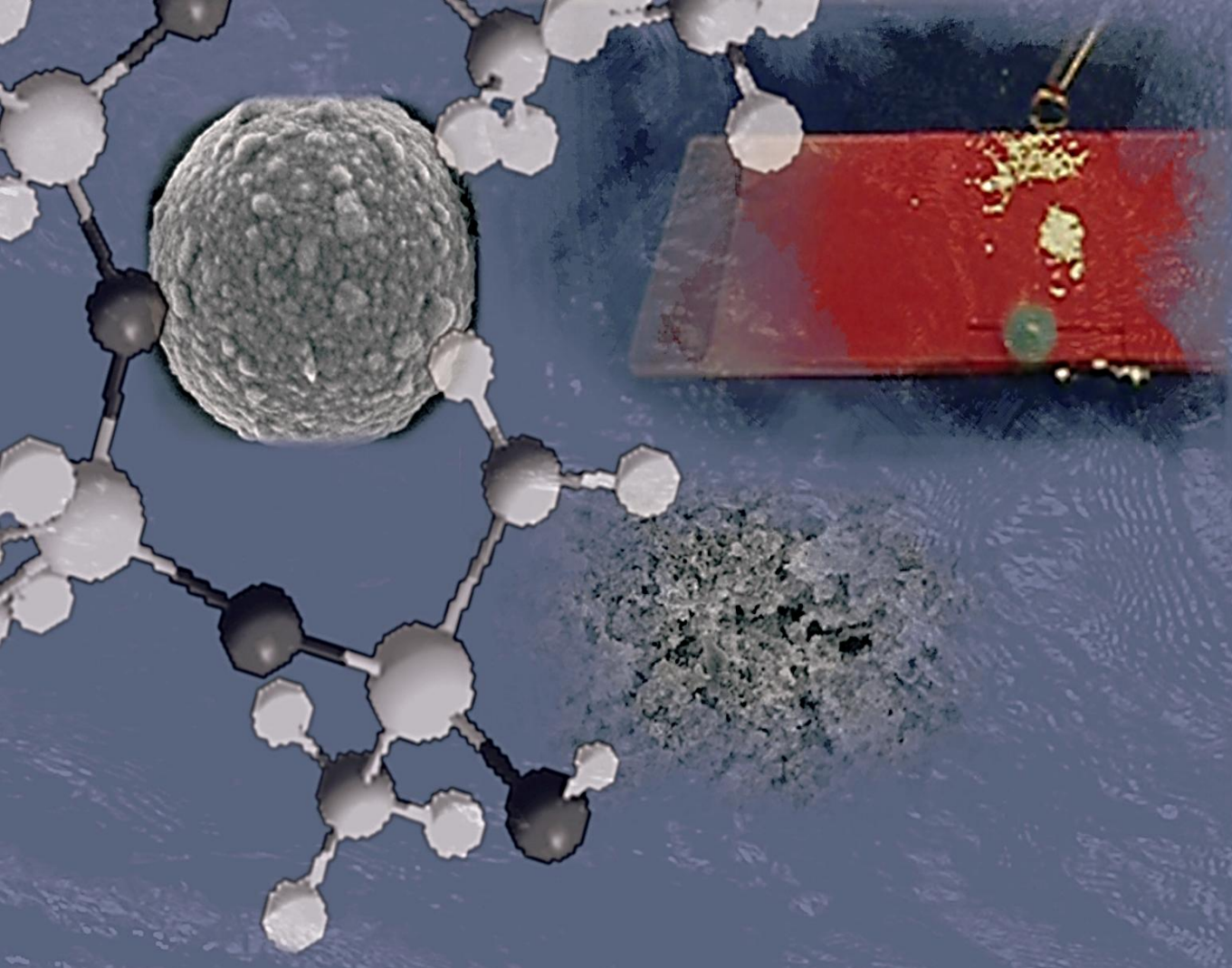
Sample	Reaction Stirring Time (h)	OM%	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Z _{average} IPA (nm)	Pdi _{IPA}	A	θ _w (°)	Δθ (°)
P ⁵⁷ _{H12}	72	22.4	53	528±16	0.40±0.05	1	162±5	0±0
P ⁵⁷ _{H12-t}	72	22.5	56	330±13	0.38±0.05	0.62	161±2	0±0
P ⁵⁷ _{H12-S-IPA}	72	22.5	56	318±5	0.38±0.04	0.60	163±1	0±0
P ²⁴³ _{H1-S-IPA}	72	22	54	668	0.65	--	163±1	0±0
P ⁶⁶² _{H1}	72	27.7	41	1238	0.7	1	118±5	--
P ⁶⁶² _{H1-S-IPA}	72	27.4	41	875	0.89	0.70	159±3	15±3
P ¹⁴⁸⁷ _{H1-S-IPA}	72	27.5	47	2991	1	--	114±3	--
P ⁵⁷ _{H2}	2	17.7	82	422±31	0.45±0.03	1	165±1	0±0
P ⁵⁷ _{H2-S-IPA}	2	17	82	291±6	0.26±0.03	0.67	168±1	0±0
P ⁵⁷ _{H3-t}	2	13.3	85	248±10	0.30±0.07	--	167±4	0±0

Table A-3: Characterization of the surface of *soft* organosilicas coatings from **ETH** dispersion.

ETHANOL						Rq1000		Rq260		Rq50		Rq2	
Sample	H	Z _{average} (nm)	T%	θ _w (°)	Δθ (°)	Rq (nm)	FD	Rq (nm)	FD	Rq (nm)	rs	Rq (nm)	rs
A200	✓	282±19	95	48±1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
P ⁷ _{H1}	✓	188±1	89	163±2	11±2	56	2.57	19	2.82	77	1.13	23	1.45
C ⁷ _{H1}	✓	241±3	88	163±3	2±2	42	2.57	27	2.48	117	1.11	22	1.33
P ²³ _{H1-t}	✓	329±6	74	164±1	1±1	162	2.82	111	2.45	328	1.23	32	1.45
C ²³ _{H1-t}	×	481±21	77	159±2	4±2	133	2.85	72	2.58	345	1.21	27	1.53
C ²³ _{H2}	×	968	73	162±2	5±1	144	2.76	99	2.45	335	1.35	29	1.33
C ²³ _{H3}	×	775±26	73	157±5	11±6	113	2.71	219	2.33	355	1.31	30	1.45
C ²³ _{H3-S-IPA}	×	470±44	75	163±1	3±1	94	2.71	74	2.43	251	1.28	35	1.64
P ⁵⁷ _{H1}	×	446±43	74	163±3	3±1	118	2.88	98	2.56	333	1.28	24	1.36
P ⁵⁷ _{H3-t}	✓	206±2	83	167±4	0±0	65	2.76	39	2.53	301	1.35	29	1.45
C ⁵⁷ _{H1-S-CH2Cl2}	×	356±3	71	161±1	3±1	129	2.72	91	2.58	385	1.37	34	1.45
P ⁶⁶² _{H1-S-IPA}	×	2460	65	129±3	--	202	2.63	499	2.48	--	--	--	--

Table A-4: Characterization of the surface of *soft* organosilicas coatings from **IPA** dispersion.

ISOPROPYL ALCOHOL						Rq1000		Rq260		Rq50		Rq2	
Sample	H	Z _{average} (nm)	T%	θ _w (°)	Δθ (°)	Rq (nm)	FD	Rq (nm)	FD	Rq (nm)	rs	Rq (nm)	rs
A200	✓	294±9	95	51±1	--	71	2.69	28	2.78	51	1.07	30	1.71
P ⁷ _{H1}	✓	187±17	90	155±3	12±3	53	2.70	28	2.70	91	1.04	17	1.34
C ⁷ _{H1}	✓	218±3	89	161±7	3±2	52	2.57	34	2.62	111	1.07	20	1.41
P ²³ _{H1-t}	✓	212±1	82	161±4	0±0	80	2.82	42	2.60	244	1.18	24	1.79
C ²³ _{H1-t}	✓	228±7	82	161±3	0±0	66	2.70	42	2.53	253	1.31	71	2.11
C ²³ _{H2}	✓	301±7	74	160±2	0±0	88	2.75	60	2.56	366	1.17	55	1.60
C ²³ _{H3}	✓	363±9	73	163±1	0±0	98	2.77	72	2.48	247	1.12	60	1.46
P ⁵⁷ _{H2-S-IPA}	✓	291±6	74	162±2	0±0	52	2.66	30	2.63	308	1.20	53	1.72
P ⁵⁷ _{H3-t}	✓	248±10	84	167±4	0±0	49	2.60	33	2.60	177	1.18	25	1.21
C ⁵⁷ _{H1-S-CH2Cl2}	✓	218±5	84	166±6	0±0	51	2.63	30	2.69	199	1.12	19	1.33



eridas que don
que lo hubiesen c
ales; pero con te



Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada

