

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza  
Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Wykorzystanie metody zol-żel do otrzymywania funkcjonalnych  
warstw hybrydowych na podłożu elastycznym o obniżonej  
przepuszczalności dla tlenu**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach  
naukowych

**Kamila Startek**

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Łukowiak

Wrocław 2021





Praca powstała w ramach programu Doktorat wdrożeniowy, edycja I,  
(7/DW/2017/01/1). Realizowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim  
Ośrodku Rozwoju Technologii pod opieką dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk  
oraz dr. Jacka Marcza.



## *Podziękowania*

*Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor dr hab. inż. Annie Łukowiak za nieocenione wsparcie naukowe, cenne dyskusje i wskazówki, życzliwość, poświęcony czas oraz za wyrozumiałość.*

*Pragnę podziękować Pani Opiekun dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk za wsparcie, tworzenie przestrzeni i inspirację do rozwoju oraz poświęcony czas.*

*Dziękuję pracownikom Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, w szczególności z Oddziału Spektroskopii Optycznej, których spotkałam podczas realizacji pracy doktorskiej, za pomoc, okazaną życzliwość oraz przyjazną atmosferę pracy.*

*Składam podziękowania dr inż. Justynie Krzak oraz mgr inż. Annie Szczurek za współpracę, owocne dyskusje oraz życzliwość.*

*Chciałabym również podziękować moim przyjaciołom, za ich obecność, wsparcie i inspiracje do działania, zarówno w pracy jak i w życiu prywatnym.*

*Szczególnie pragnę podziękować mojej Rodzinie, za miłość, pomoc, wiarę we mnie oraz nieustanne wsparcie nie tylko podczas realizacji pracy doktorskiej, ale w każdej chwili mojego życia.*



## Spis treści

1. Streszczenie .....	9
2. Abstrakt .....	10
3. Cel i zakres pracy .....	10
4. Wstęp teoretyczny.....	13
4.1. Metoda zol-żel w syntezie materiałów.....	13
4.2. Mechanizm reakcji procesu zol-żel.....	16
4.3 Właściwości funkcjonalne powłok krzemionkowych.....	19
4.4. Właściwości barierowe .....	20
5. Wytwarzania i metodyka badań otrzymanych materiałów.....	26
5.1 Synteza zolu i wytwarzanie warstw.....	26
5.2. Techniki badawcze wykorzystane do charakterystyki materiałów .....	29
6. Właściwości otrzymanych powłok i dyskusja .....	33
7. Podsumowanie i wnioski .....	48
8. Bibliografia .....	51
9. Załączone publikacje.....	60
Publikacja D1 .....	60
Publikacja D2 .....	67
Publikacja D3 .....	86
10. Dorobek i doświadczenie naukowe.....	97





## 1. Streszczenie

Proces zol-żel umożliwia wytwarzanie materiałów objętościowych (monolitów i aerożeli), warstw, włókien czy nanocząstek, dzięki czemu znajduje zastosowanie w produkcji wielu materiałów nieorganicznych. Pozwala także na otrzymywanie materiałów hybrydowych lub wielofunkcyjnych dając połączenie różnych właściwości w jednym układzie. Przez zmianę warunków prowadzenia procesu oraz wybór substratów i dodatków, właściwości wytwarzanych materiałów mogą być precyzyjnie modyfikowane. Z tego powodu wybrano metodę zol-żel do wytwarzania warstw w niniejszej pracy.

W ramach pracy doktorskiej otrzymano hybrydowe warstwy organiczno-nieorganiczne na podłożu elastycznym z folii politereftalanu etylenu (PET). Intencjonalnie zmieniano ich skład chemiczny, używając prekursorów krzemu zawierających w cząsteczce różne grupy alkilowe i badano wpływ otrzymanych struktur na ich cechy użytkowe takie jak: chropowatość, zwilżalność, stabilność termiczna, właściwości optyczne, mechaniczne oraz barierowe. Za wiodącą właściwość użytkową otrzymanej struktury warstwa/podłoże przyjęto barierowość względem tlenu. Ze względu na złożoność mechanizmu przenikania gazów przez materiał polimerowy, dla lepszego zrozumienia wpływu zarówno struktury chemicznej warstwy, jak i właściwości jej powierzchni, na efektywność przenikalności tlenu przez wytworzony układ, podjęto się przeprowadzenia szerokiej charakterystyki właściwości otrzymanych materiałów.

Przedstawione w niniejszej pracy hybrydowe powłoki zol-żelowe na folii PET wykazały między innymi: niską chropowatość, hydrofobowość powierzchni, wysoką transmitancję, dobrą adhezję do podłoża, wysoką odporność termiczną, a także obniżone wartości przepuszczalności dla tlenu w porównaniu z samym podłożem.

Poza poprawionymi właściwościami barierowymi, otrzymywane materiały wykazały obiecujące właściwości topograficzne oraz optyczne, dzięki którym mogą znaleźć także zastosowanie jako warstwy zabezpieczające w układach optycznych.

Pozytywną cechą jest również hydrofobowy charakter wytworzonych warstw oraz zmniejszona energia powierzchni, dzięki czemu materiały te mogą także zabezpieczać przed degradacją produktów spowodowaną przenikaniem wody.

Wybrane wyniki z przeprowadzonych analiz właściwości otrzymanych materiałów w postaci warstw na folii PET zostały opisane w trzech artykułach naukowych (**D1**, **D2**, **D3**), które posłużyły do sporządzenia niniejszej pracy.

## 2. Abstrakt

The sol-gel process enables the production of bulk materials (monoliths or aerogels), layers, fibers or nanoparticles, thanks to which it is used in many inorganic materials. It also allows obtaining hybrid or multifunctional materials by combining their properties in one system. Therefore, this method of layers fabrication was chosen and applied in this work. By changing the conditions of the process and the choice of substrates and additives, the properties of the manufactured materials are designed.

As part of the doctoral dissertation, hybrid organic-inorganic layers on a flexible substrate made of polyethylene terephthalate (PET) film were obtained. Their chemical composition was intentionally changed using silicon precursors with different alkyl groups and the influence of the obtained structures on their functional properties such as roughness, wettability, thermal stability as well as optical, mechanical and barrier properties were investigated. The oxygen barrier was assumed as the main functional property of the obtained layer/substrate structure. Due to the complexity of the gas permeation mechanism through the polymer material, an attempt was made to broadly characterize the properties of the obtained materials to better understand the influence of both the chemical structure of the layer and its surface properties on the efficiency of oxygen permeability through the produced system.

The hybrid sol-gel coatings presented in this paper on polyethylene terephthalate film showed, among others: low roughness, high transmittance, good adhesion to the substrate, good thermal resistance, reduced oxygen permeability values compared to the properties of the substrate itself.

In addition to the improved barrier properties, the obtained materials showed promising topographic and optical properties, thanks to which they can also be used as protective layers in optically active systems.

Furthermore, a positive feature is the hydrophobic nature of the materials produced and the reduced surface energy, thanks to which these materials also protect against the degradation of products under the influence of water.

Selected results from the analyzed properties of the obtained materials in the form of layers on PET film have been described in three scientific articles (D1, D2, D3), which were used to prepare the doctoral dissertation (included in Chapter 9).

### 3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu struktury organiczno-nieorganicznych warstw krzemionkowych na ich cechy użytkowe takie jak chropowatość, zwilżalność, stabilność termiczna oraz właściwości optyczne, mechaniczne i barierowe. Praca obejmowała wytworzenie hybrydowych warstw zol-żelowych na podłożu elastycznym, poddanie ich szerokiej charakterystyce oraz przeanalizowanie zbadanych właściwości. Wybór elastycznych podłoży polimerowych został głównie podyktowany możliwym zastosowaniem wytwarzanych warstw jako powłoki zabezpieczające na materiały opakowaniowe do przechowywania żywności oraz produktów wrażliwych na obecność tlenu. Dlatego też wybranym podłożem dla otrzymywanych materiałów była folia z politereftalanu etylenu (PET), powszechnie stosowana w przemyśle opakowaniowym, a jednym z kluczowych badanych parametrów była przenikalność dla tlenu. Prace miały za zadanie wykazać możliwość wykorzystania techniki zol-żel do wytworzenia elastycznych warstw o charakterze hydrofobowym, dedykowanych właściwościach barierowych i optycznych, wykazujących dobrą adhezję do podłoża, dzięki czemu mogłyby z powodzeniem zostać wykorzystane również w innych obszarach, na przykład jako powłoki ochronne lub antyrefleksyjne.

Powłoki zostały otrzymane z wykorzystaniem syntezy zol-żel, przy zastosowaniu między innymi prekursorów krzemu zawierających łańcuchy alkilowe oraz fluoroalkilowe podstawione w miejscu jednej z grup alkoholowych. Podstawowym prekursorem krzemu dla wszystkich otrzymanych zoli był krzemian etylu, wstępnie skondensowany tetraetoksylan (TEOS) zawierający pięć powtarzających się mostków Si-O-Si. Poszczególne prekursory w grupie wybranych fluorowanych krzemianów różniły się długością łańcucha, a tym samym zawartością atomów fluoru w strukturze końcowej warstw. Natomiast prekursory z grupy alkilosilanów różniły się zarówno długością łańcucha, jak i jego strukturą przestrzenną (zawierające proste oraz rozgałęzione łańcuchy). Struktury użytych prekursorów zamieszczono w Tabeli 1 w podrozdziale 5.1 niniejszej pracy.

Pierwszy etap badań obejmował optymalizację warunków syntezy, ilości reagentów i ich wzajemnych stosunków molowych, celem otrzymania zolu, który następnie posłużył do wytworzenia powłok. Zol nanoszono na podłoża z elastycznej folii PET przy użyciu nakładania obrotowego (ang. *spin-coating*). W dalszych etapach zracjonalizowano odpowiednie warunki suszenia (czas, temperatura) w celu otrzymania warstw pozbawionych defektów i pęknięć.

Zaproponowanie metody zol-żel miało na celu wytworzenie powłok barierowych w stosunkowo tanim i przyjaznym środowisku procesie, dającym jednocześnie swobodę w doborze techniki nakładania. Ponadto, proces ten wpisuje się w trend tzw. zielonej chemii, dzięki niskiej temperaturze, braku dużej ilości odpadów i rozpuszczalników organicznych. Dzięki tym cechom, warstwy mogą być bardziej przydatne do pokrycia większych powierzchni w krótszym czasie niż standardowo wykorzystywane metody fizycznego lub chemicznego osadzania z fazy gazowej, co świadczy o dużej przewadze tej technologii nad technikami próżniowymi.

Stosując do syntez różnorodne prekursory, badano wpływ ich struktury na właściwości docelowych układów podłoże/warstwa. Ponieważ właściwości użytkowe warstw, w tym przenikalność gazów przez barierę, są zależne od wielu parametrów, podjęto próbę kompleksowej analizy otrzymanych układów określając: ich strukturę chemiczną, właściwości fizykochemiczne (temperaturę zeszklenia, współczynnik rozszerzalności cieplnej), topografię (parametry chropowatości), odporność mechaniczną i adhezję, morfologię powierzchni oraz zwilżalność i energię powierzchni. Obserwując uzyskane parametry barierowości, zauważalne jest, że obecność długich łańcuchów alkilowych obniża przenikalność względem tlenu. Podobny wpływ ma obecność w strukturze łańcuchów fluoroalkilowych, gdzie wraz ze wzrostem ich długości redukowana jest przenikalność tlenu.

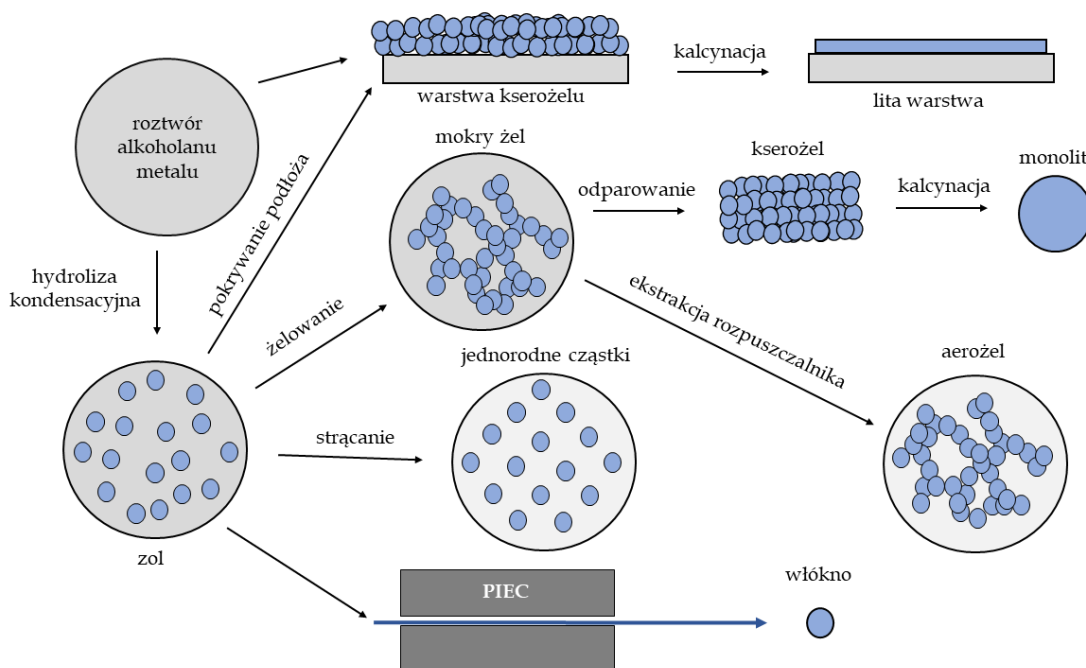
Zrozumienie zależności pomiędzy strukturą chemiczną wytwarzanej warstwy, strukturą jej powierzchni i innymi jej właściwościami jest kluczowe w aspekcie projektowania i wytwarzania materiałów dedykowanych dla konkretnego zastosowania. Otrzymane wyniki w ramach tej pracy doktorskiej pozwalają przybliżyć nie tylko proces przenikalności tlenu przez układ warstwa/podłoże, ale także wyznaczyć pozostałe właściwości otrzymanych materiałów. Niektóre z nich, takie jak chropowatość, struktura chemiczna, topografia, jednorodność w objętości czy zwilżalność mają wpływ na przenikalność gazów, natomiast pozostałe takie jak rozszerzalność cieplna, odporność mechaniczna, czy atrakcyjne właściwości optyczne wskazują na dodatkowe cechy, dzięki którym opracowane powłoki mogą znaleźć szersze zastosowanie jako materiał zabezpieczający, np. w organicznych ogniwach słonecznych czy materiałach fotonicznych.

## 4. Wstęp teoretyczny

### 4.1. Metoda zol-żel w syntezie materiałów

Minerały krzemowe są jednymi z najczęściej występujących składników w skorupie ziemskiej, gdzie ich udział procentowy wynosi prawie 52%. Tlenek krzemu jest składnikiem skał i kamieni szlachetnych, a także piasku. Charakteryzuje go wysoka temperatura topnienia, wynosząca 1710°C, oraz temperatura wrzenia równa 2230°C. Stopiony podczas chłodzenia zmienia się w bezpostaciowe (amorficzne) ciało stałe. SiO<sub>2</sub> jest bardzo odporny chemicznie, poddaje się reakcji jedynie z fluorowodorem, gorącymi roztworami wodorotlenków sodu lub potasu, a także stopionymi solami tych wodorotlenków, co prowadzi do otrzymania rozpuszczalnych w wodzie krzemianów sodu i potasu (tzw. szkła wodnego) [1].

W połowie XIX wieku proces zol-żel został wprowadzony do inżynierii, kiedy Ebelman i Graham, jako pierwsi naukowcy, zapoczątkowali badania z jego wykorzystaniem otrzymując pierwsze żele krzemionkowe [2]. Zaobserwowali wówczas, że ester krzemowy w obecności wilgoci zmienia się w przejrzyste ciało stałe podobne do kryształu górskiego. Wspomniana metoda nie była wykorzystywana technologicznie aż do roku 1939, kiedy firma Shott Glaswerke wprowadziła pierwszy patent „zol-żel” do produkcji luster. Dopiero na początku lat 70-tych XX wieku nastąpił rozwój metody zol-żel i wzrosło zainteresowanie tą techniką w sektorze przemysłowym. Obecnie dzięki swojej wszechstronności jest ona wykorzystywana w wielu procesach produkcyjnych, gdzie otrzymywane są różne formy materiałów m.in. monolity, proszki, aerozele, nanocząstki, warstwy. Dzięki prostocie procesu, projektowanie czy modyfikacja składu i właściwości otrzymywanych produktów są możliwe już na początku syntezy poprzez wybór odpowiednich substratów reakcji. Zmieniając warunki reakcji oraz starzenia zolu można otrzymywać struktury o większym lub bardziej luźnym upakowaniu łańcuchów. Schematyczna prezentacja produktów otrzymywanych w procesie zol-żel została zamieszczona na *Rysunku 1*.



Rysunek 1. Schemat możliwości procesu zol-żel.

Przy użyciu opisywanej tu techniki uzyskiwane są m.in. porowate materiały tlenkowe o zaprojektowanej geometrii i rozmiarach porów, jak również o zwiększonej powierzchni właściwej, które wykazują odpowiednie właściwości do zastosowania jako nośniki leków [3] lub katalizatory [4]. Kolejną grupą produktów wytwarzanych metodą zol-żel są aerożele, które po suszeniu w warunkach nadkrytycznych tworzą materiał o bardzo niskiej gęstości i stanowią nowoczesne surowce do zastosowań w tworzywach izolacyjnych w samolotach [5] czy statkach kosmicznych [6][7]. Proces zol-żel umożliwia także enkapsulację w porach innych materiałów nieorganicznych i organicznych, np. enzymów lub leków [8][9]. Ponadto znacząca jest rola tego procesu w produkcji litego szkła i ceramiki, umożliwiając także tworzenie złożonych produktów szklano-ceramicznych [10]. Krzemionka, z uwagi na wysoką transparentność w zakresie promieniowania widzialnego oraz nadfioletowego, jest szeroko wykorzystywana w elementach optycznych, soczewkach i pryzmatach [1]. Co więcej, łatwość procesu i relatywnie niski koszt produkcji sprawiają, że proces zol-żel stał się bezkonkurencyjny [11][12]. Amorficzna krzemionka została umieszczona przez Agencję Żywności i Leków Stanów Zjednoczonych na opublikowanej w 2018 roku liście substancji bezpiecznych [13]. Według tych danych, można ją stosować jako składnik doustnego podawania leków w ilości do 1500 mg dziennie. Amorficzna krzemionka jest szeroko wykorzystywana jako dodatek do kosmetyków, artykułów spożywczych czy leków, co także wskazuje na brak jej negatywnego wpływu na organizm ludzki [14][15]. Obok szeroko

stosowanego tlenku krzemu, duże znaczenie aplikacyjne ma również tlenek tytanu, który jest dodawany do kosmetyków jako składnik bezpieczny dla ludzkiego organizmu. Na przykład nanocząstki tlenku tytanu pokryte warstwą krzemionkową są dodatkiem do kremów przeciwsłonecznych z filtrem UV. Istotne są również nanostrukturalne tlenki tytanu wytwarzane w procesie syntezy zol-żel. Wykazują one biokompatybilny charakter i dzięki ich porowatej strukturze są stosowane w wypełnieniach tkanki kostnej, jako materiał do odbudowy oraz wspomagający gojenie tkanek [16][17].

Duża część powłok tlenkowych, możliwych do uzyskania w procesie zol-żel, wykazuje charakter antykorozyjny. W porównaniu do polimerowych powłok zabezpieczających są one mniej toksyczne, co przeważa w ich zastosowaniu jako pokrycia ochronne [18][19][20]. Łatwo można kontrolować wybrane cechy tlenkowych warstw krzemionkowych, np. zwilżalność, co predysponuje je do wytwarzania powłok ochronnych o różnej energii powierzchniowej. Znane są krzemionkowe warstwy osłaniające o charakterze hydrofobowym, hydrofilowym, oleofobowym lub tzw. anty-graffiti, które są stosowane w zabezpieczaniu fasad budynków [21][22][23]. Tlenkowe powłoki na bazie  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2$  wykazują dobre właściwości optyczne, stąd ich zastosowanie jako warstwy antyrefleksyjne w panelach słonecznych oraz optyce [24][25][26]. Precyzyjna możliwość kontroli mikrostruktury i otrzymanie jednorodnych warstw ma szczególnie istotny wpływ na zastosowanie krzemionkowych warstw zol-żelowych [27][28]. Co więcej, tego rodzaju powłoki znajdują zastosowanie w czujnikach [29] oraz jako warstwy o wysokiej odporności mechanicznej na różnych podłożach, w tym także na polimerowych [30][31]. Krzemionkowe powłoki zol-żelowe, otrzymane z wykorzystaniem (3-glicydyloksypropylo)trimetoksysilanu oraz związku z grupy silseskwioksanów, znalazły zastosowanie jako powłoki antykorozyjne na podłożach stalowych, z potencjalnym zastosowaniem w ogniwach słonecznych [32]. Nanokoloidalna krzemionka wprowadzona do objętości folii z polipropylenu (PP) skutkuje także dużym obniżeniem współczynnika przenikalności tlenu OTR (z ang. *Oxygen Transmission Rate*) [33].

Mając na uwadze pozytywny wpływ na właściwości barierowe oraz antykorozyjne opisywanych w literaturze warstw zol-żelowych na podłożach nieelastycznych (szkło, stal, aluminium), można wnioskować, że zbliżone właściwości mogą zostać także osiągnięte w przypadku układów na elastycznym podłożu polimerowym. Stąd też wynika zainteresowanie hybrydowymi krzemionkowymi warstwami zol-żelowymi. Badania pod kątem ich przydatności do zastosowań w opakowaniach są głównym nurtem badawczym niniejszej pracy doktorskiej. Warstwy tego typu stanowią bowiem nowoczesną alternatywę dla obecnie

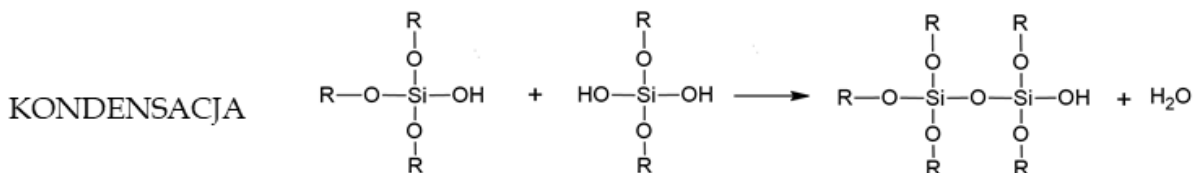
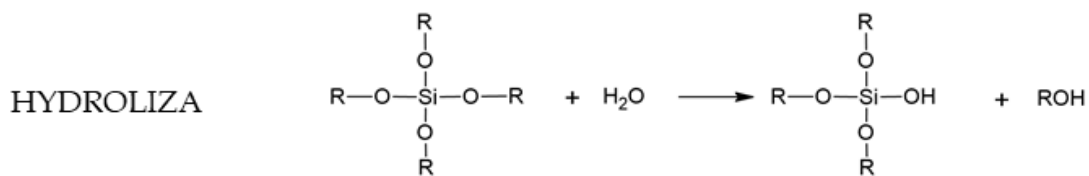
wykorzystywanych rozwiązań podnoszących właściwości barierowe. Ponadto wykazują brak toksyczności i wyższą zdolność do biodegradacji w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami.

Warstwy zol-żelowe można łatwo nanosić różnymi technikami mokrymi takimi jak proces *roll-to-roll*, powlekanie kalandrowe, nożowe, powlekanie przez zanurzenie (*dip-coating*), powlekanie obrotowe (*spin-coating*) i powlekanie natryskowe (*spray-coating*). Taka swoboda w wykorzystaniu metod nanoszenia na wybrane substraty jest dużą zaletą, gdyż umożliwia efektywne pokrycie roztworem zolu podłoży o różnym kształcie. Dodatkowo wymieniona technika *roll-to-roll* lub techniki drukowania pozwalają na osiągnięcie relatywnie wysokiej wydajności produkcji w porównaniu do innych technik nanoszenia powłok, np. metodami próżniowymi.

#### 4.2. Mechanizm reakcji procesu zol-żel

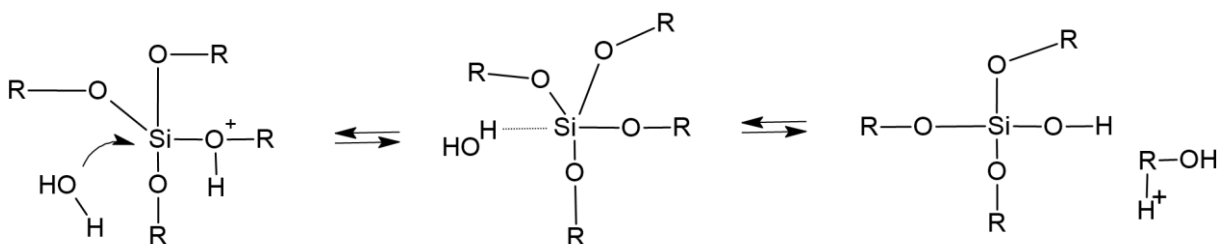
Metoda zol-żel jest oparta na dwóch reakcjach chemicznych – hydrolizie i kondensacji, które zachodzą równolegle w roztworze zolu, prowadząc w konsekwencji do utworzenia żelu. Substratami stosowanymi w procesie zol-żel są najczęściej alkoholany (np. krzemu, tytanu, glinu, cyrkonu) o wzorze ogólnym  $M(OR)_z$ , gdzie M – atom (pół)metal, R – grupa alkilowa. Są one bardzo reaktywne ze względu na obecność ujemnie naładowanej grupy  $-OR$ , która stabilizuje atom centralny na najwyższym stopniu utlenienia, przez co jest on podatny na przyłączenie reagenta nukleofilowego [12]. Związki te w obecności wody ulegają reakcji hydrolizy na drodze mechanizmu substytucji nukleofilowej ( $S_N$ ) obejmującej addycję nukleofilową, po której następuje przeniesienie protonu z cząsteczki atakującej do alkoholu lub hydroksy-liganda w stanie przejściowym i usunięcie protonowanych form w postaci alkoholu lub wody. Powstałe produkty ulegają polikondensacji zachodzącej z eliminacją cząsteczki wody. Schematyczny zapis reakcji alkoholów krzemu zamieszczono na Rysunku 2.





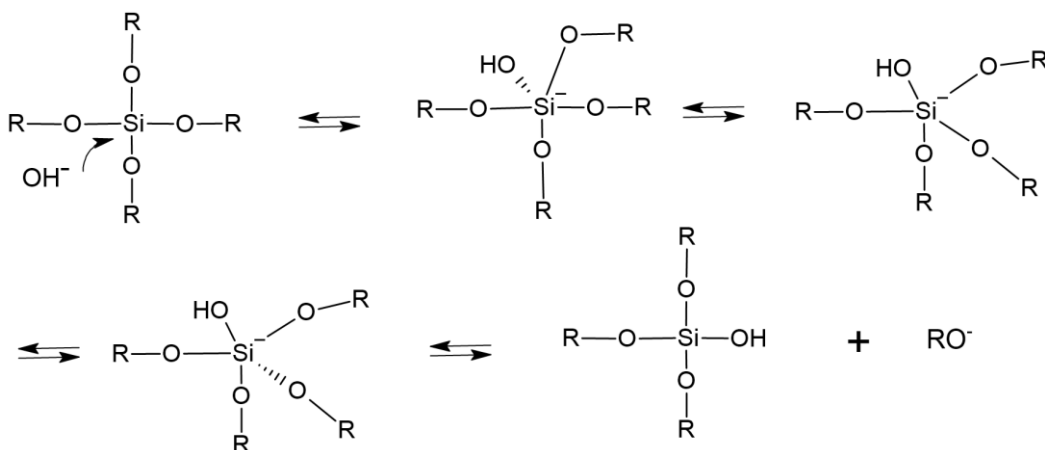
Rysunek 2. Schematy reakcji hydrolizy i kondensacji alkoholów krzemu.

Szybkość hydrolizy jest niska przy obojętnym pH, natomiast wzrasta wraz ze wzrostem ilości jonów  $\text{H}^+$ . W katalizowanej kwasem hydrolizie atom krzemu jest atakowany przez cząsteczkę wody wg schematu zobrazowanego na Rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat kwasowo katalizowanej hydrolizy alkoholany krzemu w obecności wody.

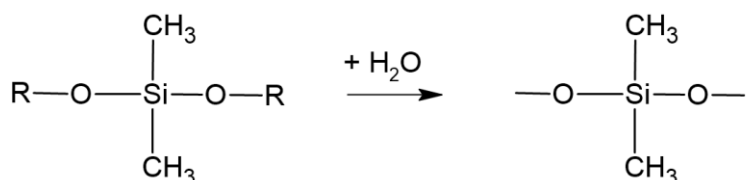
W reakcji hydrolizy katalizowanej zasadowo anion hydroksylowy atakuje atom krzemu wg schematu zamieszczonego na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat zasadowo katalizowanej hydrolizy alkoholany krzemu w obecności wody.

Na szybkość reakcji hydrolizy i kondensacji wpływa rodzaj prekursora, temperatura, obecność warunków katalizujących oraz zawartość wody. Wartość pH środowiska reakcji ma największe znaczenie dla równowagi obu procesów. W kwasowym środowisku proces hydrolizy jest szybszy niż reakcja kondensacji, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia słabo rozgałęzionej sieci. W warunkach zasadowych proces kondensacji jest szybszy od reakcji hydrolizy i prowadzi do powstania mocniej rozgałęzionych sieci siloksanowych.

W przypadku syntezy warstw nieorganicznych, utworzenie maksymalnej sieci tlenkowej przebiega poprzez hydrolizę czterech grup alkoholowych, podczas gdy tworzenie organiczno-nieorganicznych struktur jest ograniczone przez ilość wiązań Si-C, które nie ulegają reakcji hydrolizy (Rysunek 5) [34].



Rysunek 5. Schemat reakcji hydrolizy związku o wzorze  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$  [34].

Organicznie modyfikowane alkoholany ulegają reakcjom hydrolizy i kondensacji z wydzieleniem pozostałości powstałego alkoholu oraz wody. Tworzą wówczas organicznie modyfikowaną krzemionkę, gdzie grupy alkilowe pozostają niezmienione i dzięki temu możliwe jest powstanie organiczno-nieorganicznej struktury a w konsekwencji połączenie właściwości obydwu komponentów. Przez grupy alkilowe jest możliwa późniejsza funkcjonalizacja układu dla konkretnych zastosowań. Dzięki takiej modyfikacji można na przykład otrzymywać wielowarstwowe układy, wpływając na właściwości adhezyjne kolejnych warstw względem siebie lub nadając właściwości biokompatybilności nanomateriałów [35][36]. Ponadto jest możliwość wytwarzania materiałów z tlenków mieszanych, gdzie grupy tlenku krzemu są ułożone naprzemiennie z grupami innego tlenku, np. glinu, tytanu czy cyrkonu [12].

W procesie zol-żel można wyróżnić następujące etapy:

- synteza zolu - uzyskanie homogenicznego roztworu zolu po wprowadzeniu do środowiska reakcji wszystkich reagentów,
- utworzenie żelu - utrata ruchliwości cząstek w roztworze przez utworzenie łańcuchów o różnej długości oraz różnym stopniu rozgałęzienia (przy niskim pH

powstają wysoce rozgałęzione struktury o mniejszych cząstkach, natomiast przy wyższym pH słabo rozgałęzione struktury o większych cząstkach),

- starzenie żelu – kurczenie matrycy żelu, zmiana całkowitej objętości układu,
- suszenie żelu – usunięcie z matrycy pozostałości roztworu, zachodzące poprzez działanie sił kapilarnych, które wspomagają ruch pozostałości cieczy do powierzchni materiału i jego późniejsze odparowanie.

Zarówno dobór reagentów do syntezy, jak i warunki przeprowadzenia poszczególnych etapów procesu zol-żel warunkują ostateczną postać wytwarzanego materiału oraz jego właściwości. Dzięki temu mogą one być stosunkowo łatwo projektowane.

### 4.3 Właściwości funkcjonalne powłok krzemionkowych

Rozpatrując właściwości użytkowe krzemionkowych warstw zol-żelowych warto nadmienić, że zarówno cechy objętości warstwy, jak i jej powierzchni mają znaczenie. Właściwości objętościowe decydują o transparentności warstwy, współczynnika załamania światła, gęstości i stabilności termicznej. Natomiast właściwości powierzchni, jej chropowatość oraz nadana tekstura, będą kształtować właściwości zwilżalności, powierzchni właściwej, energii powierzchni, ale także refleksję, która jest ważna w przypadku warstw antyrefleksyjnych.

Na właściwości funkcjonalne krzemionkowych powłok zol-żelowych można wpłynąć przez modyfikację objętościową warstwy – jej skład chemiczny oraz wprowadzenie dodatków w postaci drugiej fazy, najczęściej nanocząstek. Wprowadzenie tego typu drobin często zmienia właściwości optyczne warstwy, obniżając jej refleksję, jednocześnie poprawiając odporność mechaniczną. Wytworzenie porowatej struktury warstwy także powoduje zmiany właściwości optycznych [37] przez obniżenie wartości współczynnika załamania światła [38].

Innym sposobem zmiany cech funkcjonalnych wytwarzanych warstw jest chemiczna modyfikacja ich powierzchni. Następuje ona poprzez działanie czynnikami chemicznymi na materiał, gdzie w miejscu grup -OH obecnych na powierzchni warstwy podstawiane są inne grupy funkcyjne [39]. Przyłączane do powierzchni grupy funkcjonalne tworzą monowarstwę, która modyfikuje właściwości powierzchni. Dobrym przykładem są omifobowe lub hydrofobowe warstwy fluorosilanów nanoszonych na powierzchnię wybranego materiału [40][41].

Poza modyfikacją właściwości chemicznych powierzchni, znaczenie w kontekście zwilżalności ma topografia, która może być zmieniana poprzez wprowadzenie nanocząstek do warstwy [42] lub nanostrukturyzację laserową [43][44]. Również właściwości samoczyszczące (ang. *self-cleaning*), które są ściśle zależne od zwilżalności, są istotne dla powłok stosowanych na przykład na ogniwa fotowoltaiczne pracujące w warunkach środowiskowych [26].

Kolejnym parametrem, który ma istotny wpływ na zastosowanie powłok krzemionkowych, szczególnie w optyce, jest chropowatość powierzchni. W wielu przypadkach wymaga on zredukowania, aby uniknąć strat w transmisji światła. Koniecznym bywa też zastosowanie powłoki krzemionkowej jako międzywarstwy wygładzającej podłoże, tak aby powłoka materiału aktywnego optycznie naniesiona na jej powierzchnię była ciągła w całej swojej objętości i powierzchni. Przekłada się to następnie na efektywność działania aktywnych warstw [45][46].

Transparentność warstw tlenkowych jest szczególnie istotna w zastosowaniach jako powłoki zabezpieczające w strukturach optycznych, gdzie straty promieniowania w zakresie widzialnym są niepożądane [47]. W zastosowaniach do pokrywania opakowań z folii polimerowych, transparentność warstw jest także kluczowa [48]. Powłoki ochronne o właściwościach anti-graffiti są kolejnym przykładem powłok, w których wysoka transparentność ma wiodące znaczenie, ponieważ nie wpływa na zmianę barwy zabezpieczanych fasad budynków [49].

W zastosowaniu elastycznych warstw do pokrywania polimerowych folii opakowaniowych przewodnią właściwością użytkową jest podniesienie barierowości względem przenikania gazów. Aspekt ten został opisany w osobnym rozdziale jako szczególnie istotny dla właściwości materiałów otrzymanych w niniejszej pracy.

#### 4.4. Właściwości barierowe

Barierowość materiału jest zdolnością do ograniczania przepuszczalności par i gazów. Jest niezwykle istotnym parametrem zarówno w przemyśle opakowaniowym, jak i w nowoczesnej technologii. Warstwy barierowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu produktach codziennego użytku. Schemat ich wykorzystania zobrazowano na Rysunku 6. Szczelne warstwy barierowe są także potrzebne w mikroelektronice (organicznych diodach

emitujących światło, OLED) oraz urządzeniach elektrochemicznych, jak np. baterie i organiczne ogniwa fotowoltaiczne. Mają one za zadanie zabezpieczać przed wilgocią oraz gazami, które powodują degradację tych urządzeń. Przykładowo, w przypadku przepuszczalności tlenu, wartością mierzalną jest współczynnik przenikalności tlenu (OTR) opisujący ilość tlenu wyrażoną w  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$ , natomiast barierowość dla pary wodnej określa współczynnik przepuszczalności (WVTR ang. *Water Vapor Transmission Rate*) wyrażony w  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$ .



Rysunek 6. Zastosowanie materiałów barierowych w produktach codziennego użytku.

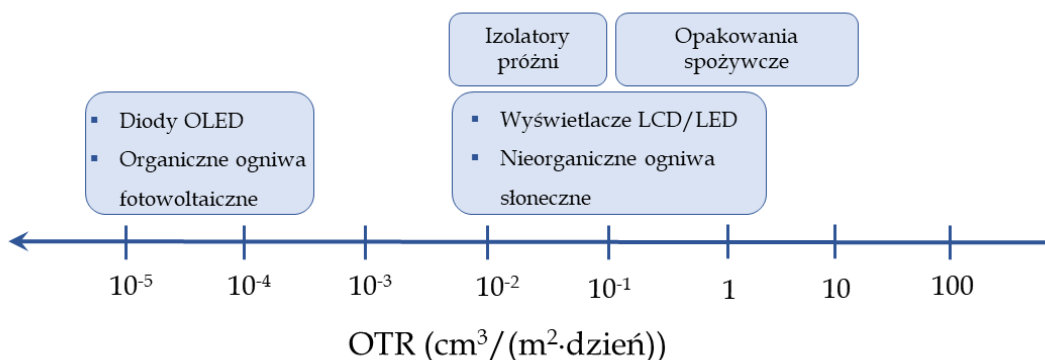
Transport gazów przez warstwę barierową odbywa się poprzez przepływ dyfuzyjny w objętości materiału [50][51], dlatego bezpośrednio zależy od właściwości jego struktury. Mechanizm przenikania składa się z kilku etapów: adsorpcji czynnika migrującego na powierzchni materiału, wniknięcie w jego warstwę objętościową, dyfuzję w jej wnętrzu oraz desorpcję po stronie przeciwnej. Kolejnym sposobem transportu gazu przez barierę jest jego przepływ przez defekty obecne w warstwie, które są cechami mikrostruktury i niejednorodności objętościowej materiału barierowego, obecności mikropęknięć, mikrokanalików oraz granic ziaren. W rzeczywistości przenikalność czynnika zewnętrznego jest złożonym procesem, gdzie zarówno właściwości struktury jak i obecność defektów odgrywają dużą rolę. Należy także wspomnieć o właściwościach warstwy powierzchniowej, która odpowiada za energię powierzchni, zwilżalność oraz parametry chropowatości i topografię powierzchni, które odgrywają istotną rolę w procesie transportu i sile oddziaływania czynnika migrującego poprzez materiał. Ponadto w przypadku materiałów hybrydowych, stosunek części organicznej do nieorganicznej wpływa na właściwości

przenikalności gazów [52]. Energia powierzchni i zwilżalność powłok nie tylko świadczą o ich hydrofilowym lub hydrofobowym charakterze, ale również wpływają na przenikalność gazów i pary wodnej.

Przez wprowadzenie atomów fluoru do struktury powłok można uzyskać modyfikację zwilżalności i w konsekwencji pośrednio wpływać na właściwości barierowe [53]. Fluorowane związki krzemoorganiczne są wykorzystywane w wytwarzaniu funkcjonalizowanych powłok do zastosowań antykorozyjnych na stalowych podłożach [54]. Inne rodzaje fluorowanych żywic są używane w produkcji farb przeciwpornostowych (ang. *anti-fouling*) [55] oraz powierzchni przeciwooblodzeniowych (ang. *anti-icing*) [56], dla których właściwości superhydrofobowe mają kluczowe znaczenie [57].

Materiały tlenkowe stanowią lepszą barierę względem materiałów polimerowych z racji swojej uporządkowanej struktury. Przenikalność gazów przez strukturę polimerów zależy od stopnia krystaliczności, gdzie obszary molekularnie uporządkowane polimeru ograniczają migrację gazu [58]. Polimery amorficzne nie posiadają struktury krystalicznej a łańcuchy polimerowe są przypadkowo rozłożone w strukturze materiału. Pomiedzy łańcuchami powstają tzw. wolne przestrzenie (ang. *free volume*), czyli miejsca, gdzie łańcuchy polimerowe są na tyle od siebie oddalone, że umożliwiają transport gazów. Proces przenikania gazu przez taką strukturę został opisany przez Choudalakis i współautorów [59].

Spośród produktów, dla których wymagane jest zastosowanie powłok barierowych, najwyższe wymagania mają diody OLED, dla których współczynnik OTR powinien być na poziomie  $10^{-3}$ - $10^{-5}$   $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dzień})$  [60][61]. Wymagania wartości OTR dla różnych produktów przedstawione zostały na Rysunku 7 przygotowanym na podstawie danych opublikowanych przez Teixeira i współautorów [61].



Rysunek 7. Schemat zakresów wymaganych wartości OTR dla różnych produktów.

W przypadku opakowań produktów spożywczych przenikalność tlenu odgrywa znaczącą rolę, gdzie z jednej strony świeże produkty czy warzywa wymagają obecności tlenu podczas przechowywania, ale z drugiej strony produkty suche, pakowane próżniowo, o dłuższej przydatności do spożycia, wymagają beztlenowych warunków. Te produkty w obecności tlenu tracą aromaty i substancje oleiste, które odpowiadają za ich odpowiedni smak [62]. Najlepszymi materiałami barierowymi jest szkło oraz stal ocynkowana, która w późniejszym etapie rozwoju materiałów barierowych została zastąpiona przez aluminium w produkcji jednorazowych puszek na napoje czy produkty spożywcze. Z uwagi na potrzebę redukcji masy opakowań z aluminium, stosowane są wielowarstwowe materiały opakowaniowe, gdzie warstwą barierową jest głównie folia aluminiowa, ale o zredukowanej grubości. Również w opakowaniach papierowych folie polimerowe są klejone z papierem celulozowym oraz z folią aluminiową w celu otrzymania odpowiednich cech barierowych [63]. Pomimo dobrych właściwości względem przenikalności tlenu, takie opakowania stanowią poważny problem w recyklingu. Struktura taka składa się z klejonych warstw a ich rozdział na poszczególne frakcje jest trudny oraz wymaga użycia dużej ilości odczynników chemicznych [64][65][66].

Kolejną grupą materiałów, które wykazują obiecujące właściwości podwyższające barierowość są warstwy ceramiczne. Są one często otrzymywane przez nanoszenie na podłoże technikami próżniowymi, np. fizycznym osadzaniem z fazy gazowej. Taka metoda otrzymywania warstw z jednej strony posiada kilka zalet, takich jak mała grubość wytworzonej warstwy oraz jej dobre właściwości barierowe [67], ale z drugiej strony jej głównymi wadami są wysokie koszty procesu tworzenia oraz jego niska wydajność, przez co trudno jest ją zastosować w cyklu produkcyjnym. Przykładem powłoki barierowej na podłożu z folii polipropylenowej jest warstwa tlenku glinu o grubości 15  $\mu\text{m}$ , naniesiona przez reaktywne odparowanie termiczne, która obniża wartość współczynnika przenikalności tlenu z 2700 do około 80  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$ . Dla porównania folia z naniesioną metaliczną warstwą glinu obniża przenikalność dla tlenu do wartości 25  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$  [68].

Cienkie powłoki krzemionkowe, wysoko transparentne optycznie w zakresie widzialnym, odpowiednie do pokrywania opakowań, mogą być wytwarzane techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym [69][70], reaktywnym naparowywaniem, rozpylaniem lub nanoszeniem warstw epitaksjalnych (*e-beam*). Nakładanie warstw technikami próżniowymi pozwala na otrzymanie cienkich powłok, ale w przypadku nanoszenia na podłoża polimerowe, które nie są idealnie gładkie, skutkuje przeniesieniem

defektów z podłoża do warstwy, która w konsekwencji nie jest ciągła [71]. W warstwach barierowych zbudowanych z mocno upakowanych tlenków (np. tlenku glinu lub krzemu), przenikanie gazów następuje poprzez migrację przez obecne defekty w postaci pęknięć lub dziur w skali nanometrycznej. Defekty tego typu powstają podczas procesu nanoszenia i późniejszej obróbki warstw obniżając ich skuteczność [72][73]. Kolejną wadą w próżniowych metodach otrzymywania warstw barierowych na folii polimerowej jest jej stosunkowo niska odporność termiczna. Podwyższona temperatura procesu może powodować zniszczenie lub odkształcenie polimeru ze względu na różnice w rozszerzalności cieplnej podłoża oraz nanoszonej warstwy i powstające naprężenia związane z tym efektem [74]. W przypadku wytwarzania warstw barierowych niskotemperaturową metodą zol-żel, tego typu naprężenia są ograniczane.

Najlepsze właściwości barierowe wykorzystywane w produktach opakowaniowych wykazują wielowarstwowe struktury na podłożu z elastycznej folii polimerowej [75][76], które cechuje przenikalność względem tlenu na poziomie  $0,005 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$  w porównaniu z samym podłożem z folii z politereftalanu etylenu, dla którego wartość OTR wynosi  $75 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dzień})$ . Obecnie do zabezpieczenia przed degradacją produktów spożywczych, które wymagają dużej ochrony przed tlenem, stosowane są opakowania, w których warstwę barierową stanowi folia aluminiowa lub folia z kopolimeru alkoholu winylowego i etylenu [77]. Jednakże, proces otrzymywania takich materiałów nie jest prosty oraz, jak wspomniano, trudno je poddać procesowi recyklingu.

Zauważono, że powłoki typu ORMOCER – organicznie modyfikowanej ceramiki – naniesione na podłożę z folii PET obniżają przenikalność tlenu oraz pary wodnej, co jest szczególnie ważne w zastosowaniu jako warstwa ochronna w zabezpieczaniu organicznych paneli fotowoltaicznych lub enkapsulacji elementów tych urządzeń [78]. Co istotne, wykorzystanie organiczno-nieorganicznych krzemionkowych powłok zol-żelowych naniesionych na elastyczne podłożę pozwala połączyć pożądane właściwości barierowe tlenków z elastycznością materiałów organicznych, zachowując jednocześnie pożądaną wysoką transparentność, gładkość powierzchni i charakter hydrofobowy. Szeroka analiza właściwości otrzymanych materiałów pozwala zgłębić zależność finalnych cech wytworzonych powłok z właściwościami przenikalności tlenu lub innymi parametrami użytkowymi warstw. Z uwagi na złożoność mechanizmów przenikalności gazów przez strukturę polimeru, każda właściwość materiału, zarówno objętościowa oraz powierzchniowa, ma istotne znaczenie.



Zważywszy na powyższe informacje, głównym założeniem niniejszego doktoratu wdrożeniowego było wytworzenie hybrydowych warstw krzemionkowych na powierzchni folii PET, które będą charakteryzowały się obniżoną przenikalnością tlenu, oraz określenie innych parametrów użytkowych tych powłok, takich jak hydrofobowość, transparentność czy właściwości mechaniczne. Prowadzone badania miały na celu uzyskanie odpowiednich cech materiału pozwalających na zastosowania jako warstwy barierowe (głównie w przemyśle opakowaniowym), ale także hydrofobowe czy optyczne, nakładane na elastyczne podłoża.

W porównaniu do dotychczas opisywanych w literaturze warstw na podłożach elastycznych wytwarzanych w procesach próżniowych, zaproponowano uniwersalną metodę mokrego nanoszenia warstw z zolu. Pomimo potencjału wybranej metody, jej praktyczne wykorzystanie w procesie produkcyjnym materiałów opakowaniowych jest do tej pory mocno ograniczone, a głównymi materiałami barierowymi w przemyśle opakowaniowym są nadal folie wielomateriałowe powstające poprzez klejenie kilku warstw ze sobą.

Do nakładania warstw wykorzystano w tej pracy technikę powlekania obrotowego zolu ze względu na jej dopasowanie do wielkości podłoży, które były warunkowane rozmiarami próbek wymaganych w poszczególnych technikach badawczych. Warto jednak zaznaczyć, że metody wytwarzania warstw z roztworów są uniwersalne i łatwe do przeniesienia ze skali laboratoryjnej na skalę produkcyjną, ponieważ nie wymagają zmian w konstrukcji stosowanych urządzeń i mogą być nanoszone różnymi technikami, wykorzystywanymi również w produkcji, m.in. folii polimerowych, typu *roll-to-roll* lub przy użyciu rotograwiury.

Zaproponowane w niniejszej pracy fluorowane krzemionkowe materiały były stosowane dotychczas jako powłoki antykorozyjne lub o charakterze przeciwoślodzeniowym [56], gdzie właściwości hydrofobowe są kluczowe [57]. Powłoki o takich zastosowaniach były dotychczas wykorzystywane do pokrywania sztywnych podłoży takich jak stal, aluminium czy szkło. Użycie fluorowanych krzemionkowych warstw zol-żelowych jest interesujące w kontekście ich obiecujących właściwości funkcjonalnych, takich jak elastyczność, zwilżalność i barierowość. Z tego względu wymienione cechy użytkowe są pożądane głównie w powłokach stosowanych w opakowaniach.

## 5. Wytwarzanie i metodyka badań otrzymanych materiałów

### 5.1. Synteza zolu i wytwarzanie warstw

Materiały opisane w rozprawie otrzymane były w procesie zol-żel w środowisku kwasowym przy użyciu bezwodnego etanolu jako rozpuszczalnika. Synteza prowadzona była w warunkach temperatury pokojowej i ciśnienia atmosferycznego. Wszystkie próbki wytworzono z wykorzystaniem krzemianu etylu (KE) jako głównego prekursora krzemu. Wyróżnić można dwie grupy otrzymanych materiałów, w których jako współprekursory wykorzystano wybrane alkilosilany (seria I) lub izooktylo(trietoksy)silan (IOTES) i fluoroalkilosilany (seria II). Tym samym, w pierwszej i drugiej serii w reakcji wzięły udział odpowiednio dwa lub trzy rodzaje alkoholów krzemu, dla których stosunek molowy wynosił:

KE : alkilosilan = 1 : 1

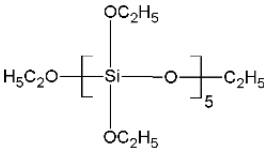
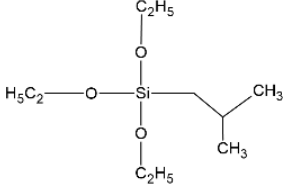
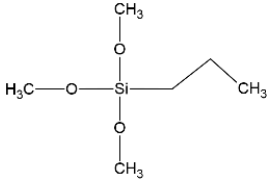
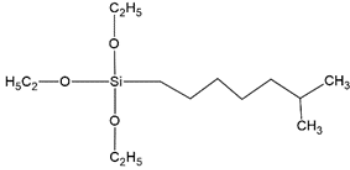
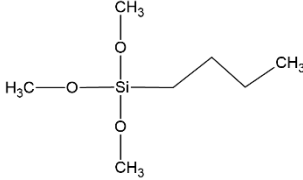
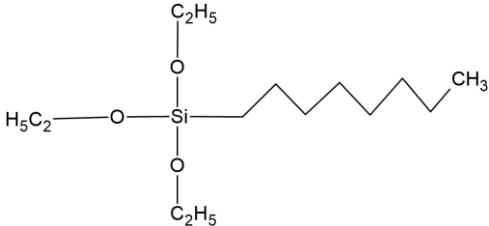
KE : alkilosilan : fluoroalkilosilan = 1 : 0,5 : 0,5

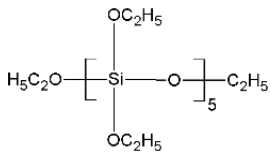
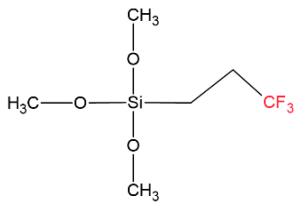
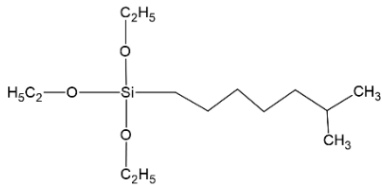
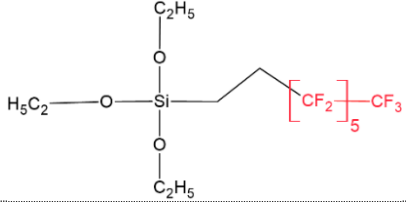
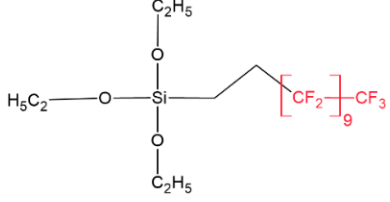
Wyjściowy stosunek molowy wszystkich podstawowych reagentów był następujący:

KE : organofunkcyjne alkohole krzemu : etanol : woda : 0,1 M HCl = 1 : 1 : 4 : 4 : 0,02

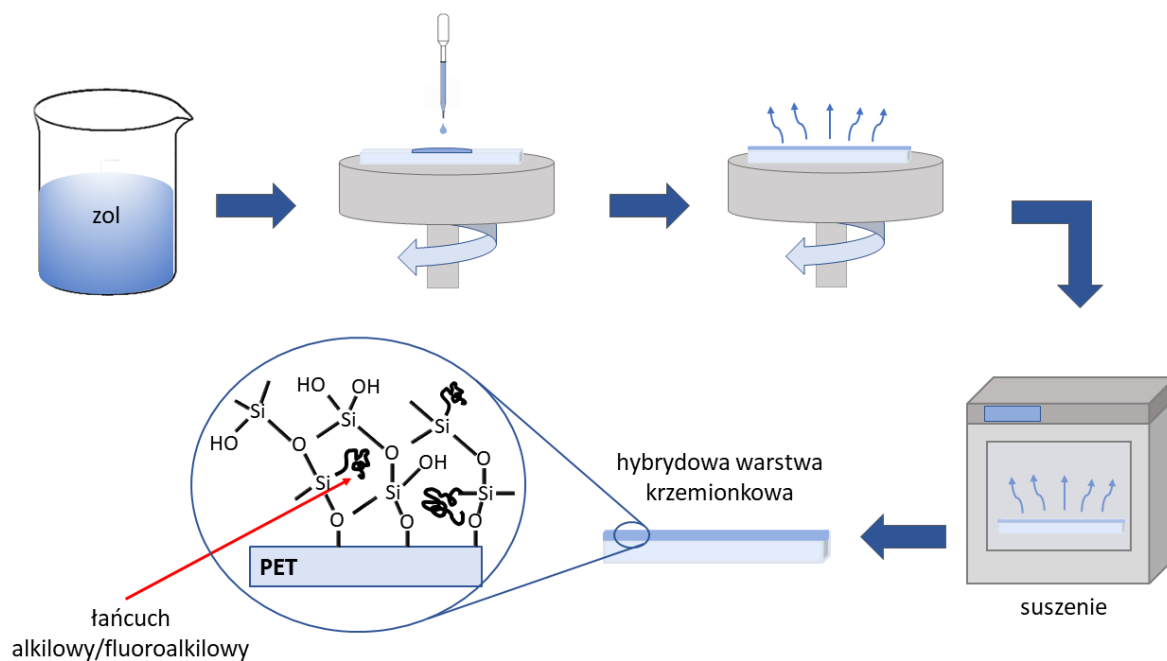
W trakcie realizacji badań otrzymano szereg różnych warstw, natomiast w niniejszej pracy przedstawiono wybrane z nich, które poddano pełnej charakterystyce. Przedstawiono je w Tabeli 1 wraz ze wzorami strukturalnymi prekursorów użytych do syntezy.

Tabela 1. Wzory strukturalne związków krzemu wykorzystanych w syntezach.

Podstawowy prekursor krzemu	Współprekursor(y) krzemu alkilosilany / fluoroalkilosilany	Nazwa próbki
Krzemian etylu, KE	Izobutylo(trietoksy)silan, IBTES	SiO <sub>2</sub> -IBTES
Seria I		
	Propylo(trimetoksy)silan, PTMS	SiO <sub>2</sub> -PTMS SiO <sub>2</sub> -PT
		
	Izooktylo(trietoksy)silan, IOTES	SiO <sub>2</sub> -IOTES
		
	n-butyl(trimetoksy)silan, BTMS	SiO <sub>2</sub> -BTMS
		
n-oktylo(trietoksy)silan, OTES	SiO <sub>2</sub> -OTES SiO <sub>2</sub> -OT	
		

	Krzemian etylu, KE	Brak	(CF)0
		Trifluoropropylo(trimetoksy)silan, TFPTMS	(CF)1
			
		Perfluorooktylo(trietoksy)silan, PFOTES	(CF)6
Seria II	Izooktylo(trietoksy)silan, IOTES		
			
		Perfluorododecylo(trietoksy)silan, PFDDTES	(CF)10
			

Z otrzymanych zoli wytworzono warstwy nanosząc je na podłoże z folii PET o nazwie handlowej Melinex ST504 o grubości 175  $\mu\text{m}$  (produkcji DuPont Teijin Films, Luksemburg). Folia przed etapem nanoszenia była czyszczona w roztworze etanolu oraz izopropanolu w myjce ultradźwiękowej, a następnie aktywowana plazmą powietrzną. Poza folią PET dla próbek odniesienia potrzebnych dla niektórych technik badawczych wymagane było wytworzenie warstw na podłożach szklanych. Proces przygotowania wszystkich podłoży przed nanoszeniem warstw był analogiczny. Warstwy wytwarzane były z roztworu poprzez nanoszenie techniką powlekania obrotowego, a następnie suszone. Wszystkie próbki wybrane do dalszej charakterystyki były nanoszone w tych samych warunkach, przy tej samej prędkości wirowania stolika równej 8000 obrotów na minutę. Schematyczny rysunek procesu wytwarzania próbek został umieszczony na Rysunku 8. Po wysuszeniu warstwy poddawano badaniom przy użyciu wybranych metod instrumentalnych opisanych w kolejnym podrozdziale.



Rysunek 8. Schemat procesu wytwarzania hybrydowych warstw zol-żelowych (tłumaczone z Startek et al. *Optical Materials*, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).

## 5.2. Techniki badawcze wykorzystane do charakterystyki materiałów

Wybór technik badawczych był podyktowany potrzebą szerokiej charakterystyki otrzymanych materiałów. Do wstępnego oglądu warstw, po każdej wytworzonej serii, próbki obserwowane były pod mikroskopem optycznym, w celu sprawdzenia obecności defektów. Wszystkie próbki opisane w niniejszej pracy pozbawione były pęknięć i innych wad, które wykluczono dzięki optymalizacji procesu syntezy.

Grubość warstw wyznaczana była profilometrią stykową przy użyciu igły o średnicy  $12,5\ \mu\text{m}$  i sile nacisku igły równej  $3\ \text{mg}$ . Grubość wyznaczano z różnicy wysokości warstwy i samego podłoża z dokładnością do  $1\ \text{nm}$ , z odcinka pomiarowego o długości  $1300\ \mu\text{m}$ . Wynik grubości jest wartością średnią z trzech pojedynczych pomiarów.

Strukturę chemiczną otrzymanych warstw potwierdzano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) przy użyciu przystawki do całkowitego wewnętrznego odbicia (ang. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) w zakresie liczb falowych  $400\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$  z liczbą skanów w ilości 32. Obserwowane pasma w otrzymanych widmach poszczególnych próbek potwierdzały obecność charakterystycznych grup wbudowanych w strukturę wytworzonych warstw.

Dla drugiej serii próbek w celu potwierdzenia struktury chemicznej warstw wykorzystano technikę spektroskopii Ramana z użyciem lasera 532 nm jako źródła promieniowania o mocy wiązki 50 mW. Zbierano widma w zakresie 100-4200  $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku tej metody jako podłoże zastosowano mikroskopowe szkiełka podstawkowe o rozmiarach 2,5 cm  $\times$  2,5 cm.

W celu zbadania struktury warstwy powierzchniowej otrzymanych materiałów posłużono się techniką spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Próbki w postaci warstw na folii PET badane były w warunkach wysokiej próżni wynoszącej  $10^{-8}$  mbar oraz przy użyciu źródła promieniowania X w postaci Al K $\alpha$  o energii 1486,6 eV. Na podstawie pomiarów wyznaczono procentowy udział atomowy każdego pierwiastka obecnego w warstwach i potwierdzono rodzaj wiązań, jakie tworzą z pozostałymi pierwiastkami. Za pomocą techniki XPS możliwe są badania składu warstwy na głębokość ok. 1,5 nm, co stanowi podstawową technikę badania struktury powierzchni materiałów. Pozwala ona na określenie rodzajów grup funkcyjnych w przypadku związków organicznych, udziałów wiązań jonowych w cienkich warstwach nanoszonych próżniowo, wzbogacania powierzchni w materiałach tlenkowych, postępu korozji w przypadku metali oraz obecności zanieczyszczeń.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) została wykorzystana do obrazowania morfologii i po części topografii powierzchni otrzymanych warstw, a także do wykonania analizy składu pierwiastkowego z użyciem trybu EDS (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) detektora elektronów wtórnie rozproszonych (ang. *Backscattered Electrons*). Dodatkowo dla wybranych próbek prowadzona była analiza przekroju warstw przy użyciu skupionej wiązki elektronów FIB (ang. *Focus Ion Beam*).

Topografia powierzchni próbek wraz z jej parametrami chropowatości obserwowana była przy użyciu mikroskopu sił atomowych wyposażonego w głowicę szybko skanującą typu *Fast Scan*. Na podstawie otrzymanych obrazów obliczono parametry  $R_a$  i  $R_q$  chropowatości powierzchni.

Badano również właściwości optyczne z wykorzystaniem reflektometru, wyznaczając krzywe transmitancji i reflektancji dla wszystkich próbek w zakresie 200–1100 nm.

Współczynnik załamania światła wyznaczony był dla drugiej serii próbek przy użyciu elipsometru dla warstw naniesionych na podstawkowe szkiełko mikroskopowe o wymiarach 2,5 cm  $\times$  2,5 cm. Dla każdej z próbek wykonano 10 pojedynczych pomiarów, z których

wyciągnięto wartość średnią. Zastosowano trójwarstwowy model obliczeniowy: podłoże/warstwa/powietrze i skorzystano z równania Cauchy'ego.

Właściwości zwilżalności otrzymanych warstw oraz wartości swobodnej energii powierzchni (ang. *Surface Free Energy, SFE*) określano przy użyciu goniometru optycznego wyznaczając kąty zwilżania dla wody (ang. *Water Contact Angle, WCA*), a także diiodometanu. Do obliczenia energii powierzchni posłużono się metodą Owensa-Wendta, gdzie do obliczeń brane są wartości kątów zwilżania dla dwóch cieczy – wody i diiodometanu – różniących się między sobą polarnością. Metoda ta jest dedykowana do materiałów polimerowych, w tym także farb, lakierów i innych powłok funkcjonalnych.

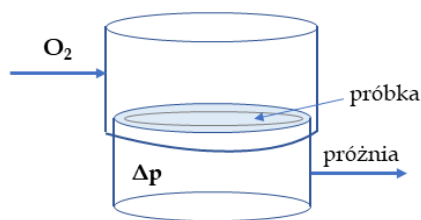
Podczas optymalizacji warunków otrzymywania warstw sprawdzono odporność termiczną podłoża za pomocą termogravimetrii (ang. *Thermogravimetry, TG*). Pomiar polegał na stopniowym ogrzewaniu próbki z jednoczesną obserwacją ubytku jej masy. Prowadzono go w atmosferze powietrza o przepływie 50 ml/min, ogrzewając próbkę z szybkością 10°C/min. Na podstawie tego pomiaru potwierdzono relatywnie wysoką stabilność termiczną podłoża, dzięki czemu zyskano swobodę w doborze temperatury suszenia próbek.

Próbki z serii drugiej zostały poddane badaniom analizy termomechanicznej (ang. *Thermomechanical Analysis, TMA*), która polega na obserwacji zmian w wymiarach próbki, przykładając siłę o stałej wartości oraz przy wzrastającej temperaturze, i dostarcza informacji na temat odkształcenia próbki. Z wykresu zmiany wymiarów od temperatury możliwe jest następnie wyznaczenie współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz obserwacji przejścia szklistego – w przypadku badanych próbek wyznaczenie temperatury zeszklenia. Podczas pomiaru próbki w postaci folii z naniesioną warstwą umieszczano w uchwycie dedykowanym do folii, a następnie przy wzrastającej temperaturze (2,5 °C/min) w zakresie temperatur 25–180°C, próbka była poddana działaniu stałej siły 0,1 N.

Odporność mechaniczna drugiej serii próbek przeanalizowana została za pomocą dwóch technik dedykowanych do oceny tych właściwości. Badanie siły adhezji zostało wykonane z użyciem testera zarysowań (ang. *Scratch Tester*) wyposażonego w mikroskop optyczny z obiektywem wysokorozdzielczym, używając diamentowego wgłębnika Rockwell o średnicy 200 µm. Pomiary przeprowadzone zostały wg normy EN-1071-3. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 15 mm w trybie progresywnym, z naciskiem w zakresie 0,03-15 N, z narostem siły 10 mN/min. Wyznaczono w ten sposób wytrzymałość połączenia powłoka/podłoże w teście odporności na zarysowania.

Określono także twardość warstw posługując się technika nanointendancji. Jako wglębniaka użyto końcówki Berkovicha o geometrii trójstronnej piramidy. Maksymalne obciążenie wynosiło 0,10 mN, a szybkość przyłożenia i uwalniania siły wynosiła 0,80 mN/min. Czas stabilizacji przy maksymalnym obciążeniu wynosił 10 s. Obliczenia wykonano zgodnie z protokołem twardości Martensa.

Badanie przenikalności tlenu prowadzono za pomocą metody manometrycznej wg normy PN\_EN ISO 2556 korzystając z urządzenia produkcji Remi Plast, które zbudowane jest z dwóch komór, pomiędzy którymi umieszczana była próbka. Górna komora połączona jest z gazem pomiarowym, natomiast dolna wyposażona jest w szklany spiek i pozostaje odpompowana przed pomiarem. Obserwowana jest ilość gazu migrująca z komory górnej do dolnej w określonym czasie i na jej podstawie obliczony zostaje współczynnik przenikalności tlenu przez otrzymane układy warstwa/podłoże. Schematyczny rysunek komór pomiarowych zamieszczony został na Rysunku 9.



Rysunek 9. Schematyczny rysunek komór pomiarowych urządzenia do badania przenikalności tlenu.



## 6. Właściwości otrzymanych powłok

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono szereg syntez, wśród których wyróżniono dwie serie próbek (Tabela 1). Pierwsza seria obejmowała syntezę z użyciem krzemianu etylu i alkilosilanów jako współprekursorów krzemu, różniących się między sobą pod względem struktury i długości łańcucha alkilowego. Natomiast w serii drugiej wykorzystano trzeci współprekursor krzemu w postaci fluoroalkilosilanu o różnej długości łańcucha fluoroalkilowego, tym samym różniący się ilością atomów fluoru w finalnej strukturze wytworzonych warstw. Dzięki przemyślanemu wyborowi organicznie modyfikowanych silanów, możliwe jest porównanie i zrozumienie wpływu struktury chemicznej na właściwości użytkowe otrzymanych warstw. Większość próbek spośród serii, dla których struktury substratów zamieszczono w Tabeli 1, została wybrana i opisana w postaci artykułów naukowych, które zamieszczono w Rozdziale 9 niniejszej pracy. Próbki SiO<sub>2</sub>-PTMS oraz SiO<sub>2</sub>-OTES z serii I zostały opisane w publikacji D1 (oznaczone w niej skrótowo jako SiO<sub>2</sub>-PT oraz SiO<sub>2</sub>-OT), natomiast próbki serii II zostały opisane w artykułach D.2 oraz D.3. Dla lepszego zrozumienia tematu, w opracowaniu umieszczono także część wyników, które ostatecznie nie znalazły się we wspomnianych publikacjach.

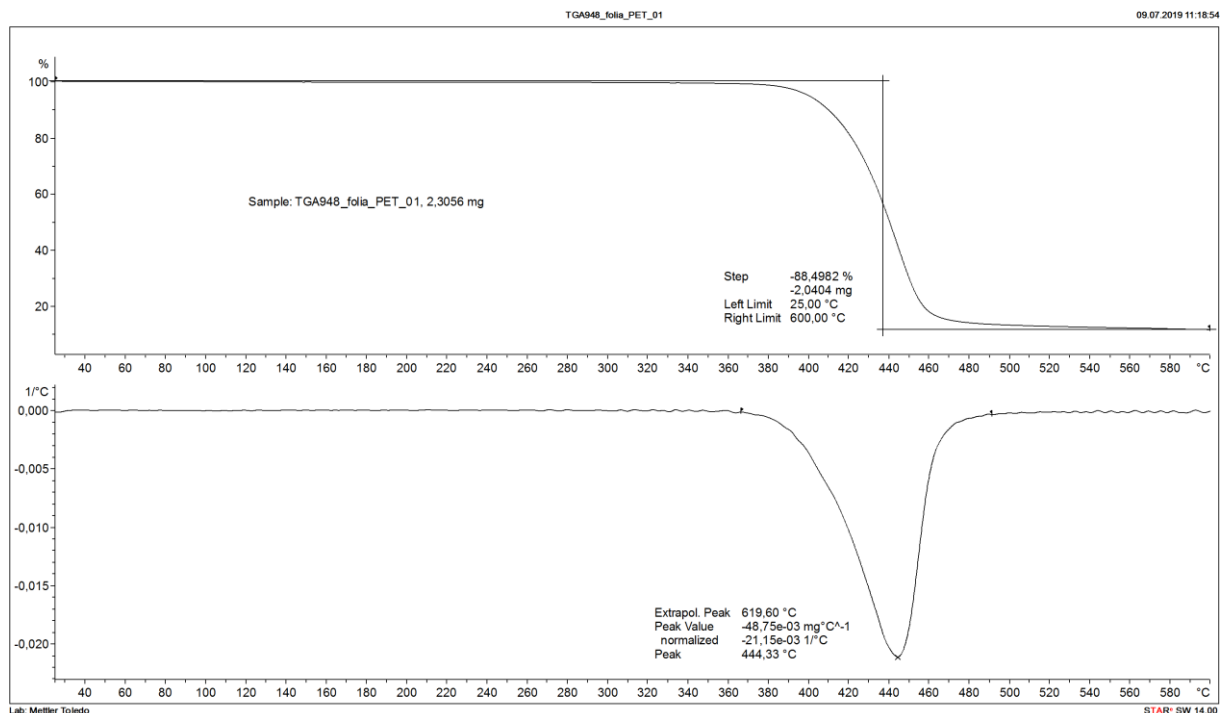
Pierwszym krokiem w pracy była optymalizacja warunków syntezy i suszenia warstw. Następnie prowadzono analizy przy użyciu metod opisanych w Podrozdziale 5.2.

Przeprowadzenie serii syntez w różnych warunkach (zmienne parametry: temperatura i atmosfera przebiegu procesu, stosunek prekursorów i rozpuszczalników, czas, itp.) pozwoliło uzyskać zole wykorzystane do przygotowania warstw na podłożu z folii PET. Do procesu nakładania warstw, jako jedną z uniwersalnych metod, wybrano technikę powlekania obrotowego. W celu zoptymalizowania szybkości wirowania stolika podczas nanoszenia, przeprowadzono eksperyment wskazujący na zależność grubości otrzymanych warstw od szybkości obrotu, a także grubości od czasu starzenia zolu (jego lepkości). Na podstawie obserwacji i wyników tego doświadczenia wybrano jedną szybkość nanoszenia powłok – 8000 obrotów na minutę.

### 6.1. Termograwimetria

Zbadano odporność termiczną samego podłoża a uzyskana informacja z pomiarów termograwimetrycznych pomogła w wybraniu odpowiedniej temperatury suszenia

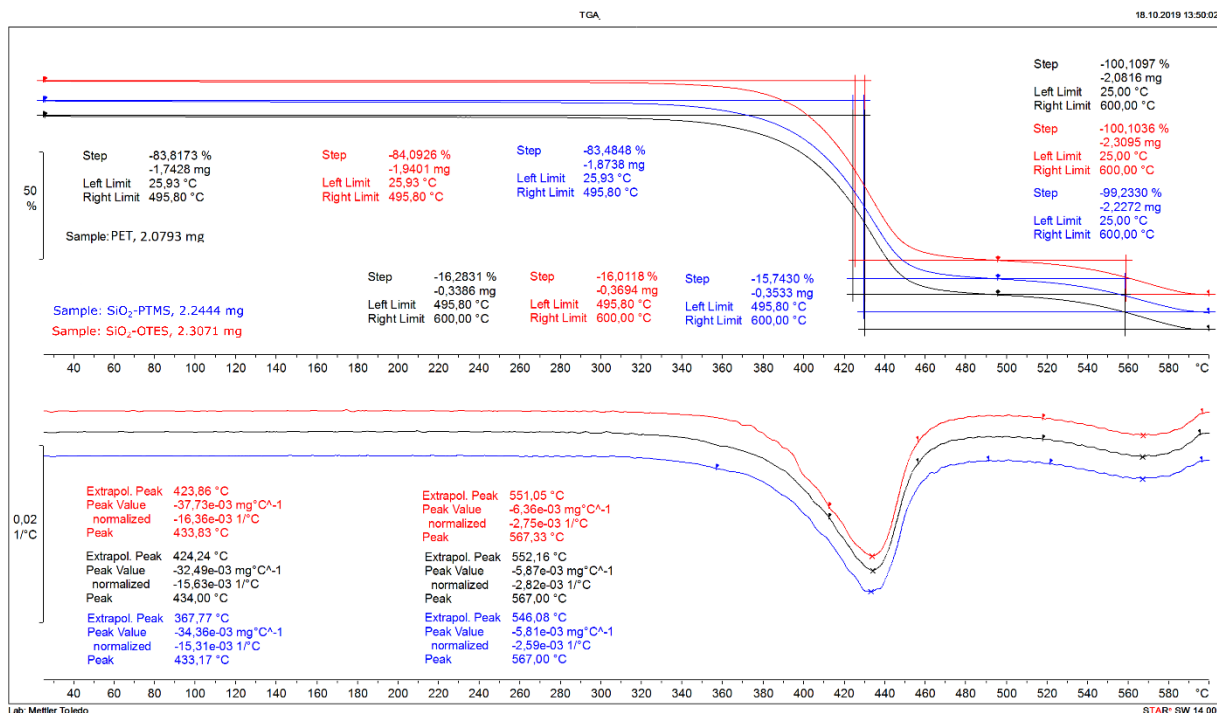
wytwarzanych warstw. Na Rysunku 10 zamieszczono otrzymany w badaniu TG termogram, który obrazuje ubytek masy próbki w funkcji wzrastającej temperatury.



Rysunek 10. Termogram TG dla podłoża (PET, górny panel) wraz z pierwszą pochodną (dolny panel).

Dolny wykres na Rysunku 10 przedstawia także pierwszą pochodną, obrazującą zmianę szybkości ubytku masy. Na podstawie otrzymanego termogramu można zauważyć, że podłoże jest stabilne do temperatury około 280°C. Badanie dostarczyło informacji, że wybrana temperatura suszenia warstw jest bezpieczna dla podłoża. Po osiągnięciu tej temperatury widać pierwszy i jedyny ubytek masy, co świadczy o tym, że folia PET używana jako podłoże jest czystym polimerem/tworzywem i nie stanowi kopolimeru. W przypadku kopolimerów obserwowany jest zazwyczaj dodatkowy ubytek masy pochodzący od drugiego składnika polimerowego.

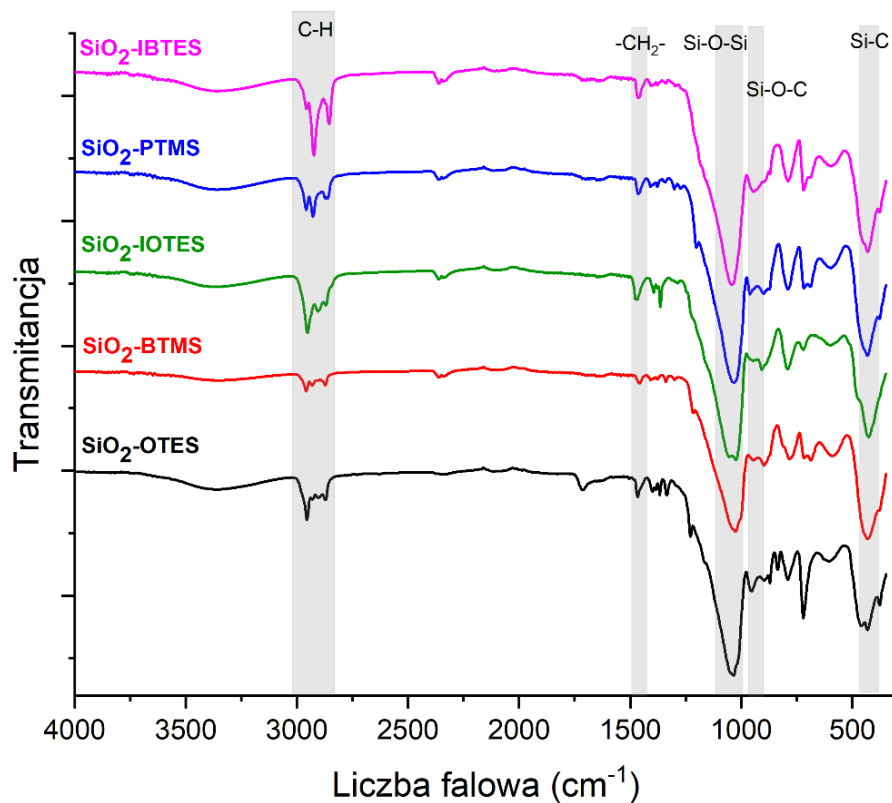
W przypadku dwóch próbek z serii I – SiO<sub>2</sub>-PTMS oraz SiO<sub>2</sub>-OTES – podczas pomiarów w tych samych warunkach, nie obserwowano znaczących różnic. Wyniki w postaci zestawienia termogramów w odniesieniu do samego podłoża PET zamieszczono na Rysunku 11. W tej analizie udział masowy warstwy był niski, na poziomie 1,15% wag. układu (podłoże ma grubość 175 μm, a warstwa poniżej 2 μm), stąd wpływ obecności warstwy na stabilność termiczną układu nie jest znaczący, co znalazło odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach.



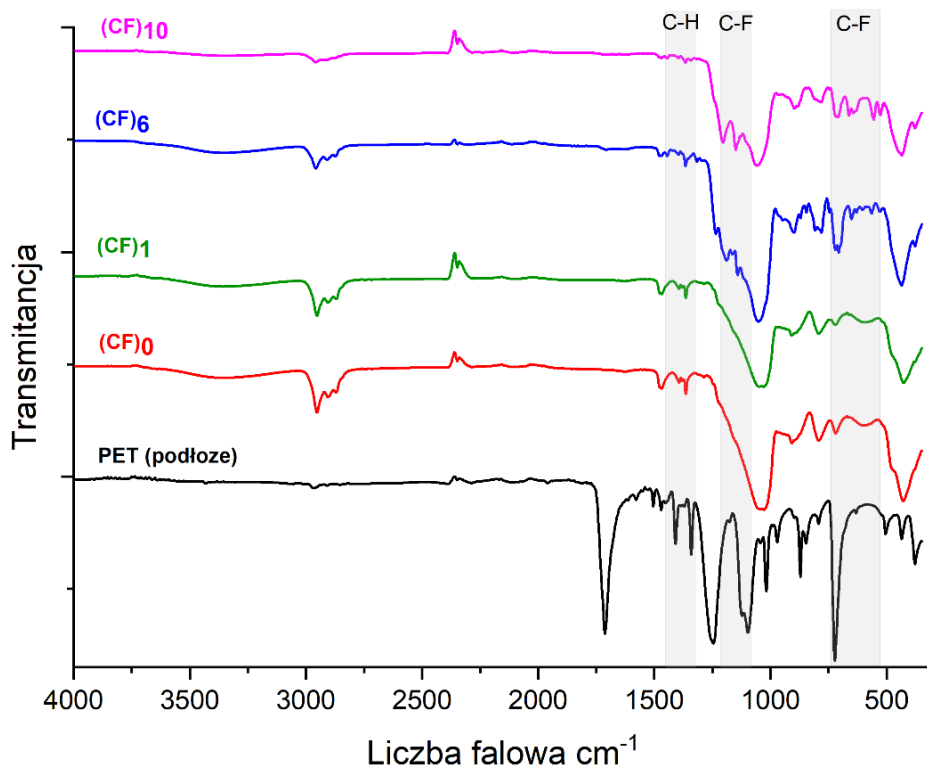
Rysunek 11. Zestawienie termogramów TG dla: podłoża (PET, kolor czarny), próbki SiO<sub>2</sub>-PTMS (kolor niebieski) oraz próbki SiO<sub>2</sub>-OTES (kolor czerwony) (górny panel), wraz z zestawieniem ich pierwszej pochodnej (dolny panel).

## 6.2. Spektroskopia w Podczerwieni z Transformacją Fouriera

Struktura chemiczna warstw po ich otrzymaniu była analizowana przy użyciu spektroskopii FTIR. Na podstawie otrzymanych widm, potwierdzono obecność najbardziej charakterystycznych grup funkcyjnych obecnych w strukturze wytwarzanych warstw. Główne pasma pochodzące od drgań istotnych wiązań zamieszczono w Tabeli 2 (a także w Tab. 1 w D2). Zbiorcze widma FTIR przedstawiono na Rysunkach 12-13 (a także Fig. 1 w D1 oraz Fig. 1 w D2).



Rysunek 12. Zestawienie widm FTIR próbek z serii pierwszej.



Rysunek 13. Zestawienie widm FTIR próbek z serii drugiej [Fig. 1 w D2] (tłumaczone z Startek et al. Coatings, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).

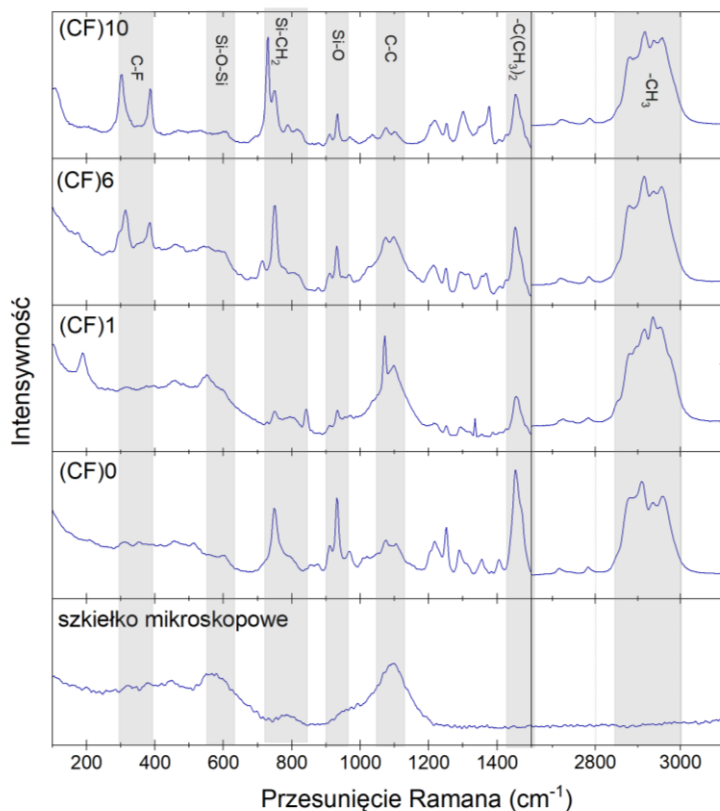
Tabela 2. Zestawienie najważniejszych pasm występujących w widmach FTIR badanych próbek.

Liczba falowa (cm <sup>-1</sup> )	Wiązanie i rodzaj drgania
400-490	Si-O-Si zginające
520-730	-CF <sub>2</sub> , -CF <sub>3</sub> zginające -CF <sub>2</sub> zginające
800; 980-1200	Si-O-Si rozciągające
900	Si-O- rozciągające
944	Si-O-C rozciągające
1120-1250	C-F rozciągające
1350-1490	C-H rozciągające C-H zginające
2850-2980	C-H rozciągające
3400	Si-OH rozciągające

W widmach wszystkich próbek widoczne są pasma od drgań wiązań łańcuchów organicznych – alkilowych oraz fluoroalkilowych, co jest potwierdzeniem ich obecności w strukturze chemicznej wytworzonych warstw. Charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań atomu krzemu (Si-O-Si; Si-O-C; Si-C; Si-OH) są natomiast potwierdzeniem powstałej sieci tlenkowej.

### 6.3. Spektroskopia Ramana

Próbki z drugiej serii syntez, w celu szerszej analizy właściwości strukturalnych, poddano badaniom spektroskopią Ramana. Przygotowano w tym celu warstwy na podłożu szklanym żeby uniknąć sygnałów z folii PET. Widmo zbiorcze dla wszystkich próbek zamieszczono na Rysunku 14 (także Fig. 1 w D3) zaznaczając najważniejsze pasma. Dla próbek zawierających największą ilość atomów fluoru w strukturze chemicznej otrzymanych warstw, pojawiły się dwa pasma, pochodzące od drgań C-F, w zakresie 350–485 cm<sup>-1</sup> przesunięcia Ramana. Położenia najważniejszych pasm wraz z odpowiadającymi im drganiami wiązań dla otrzymanych widm zestawiono w Tabeli 3 (także w Tab. 2 w D3).



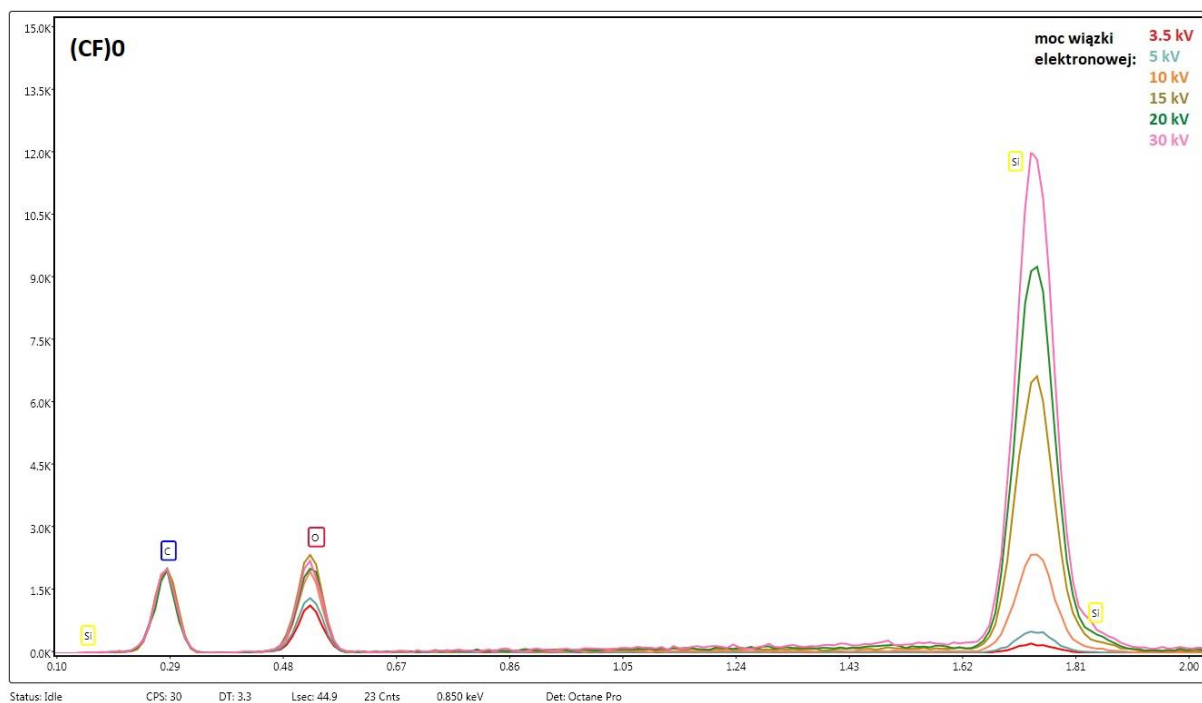
Rysunek 14. Zestawienie widm Ramana próbek z serii drugiej [Fig. 1 D3] (tłumaczone z Startek et al. *Optical Materials*, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).

Tabela 3. Zestawienie najważniejszych pasm występujących w widmach Ramana próbek z serii drugiej.

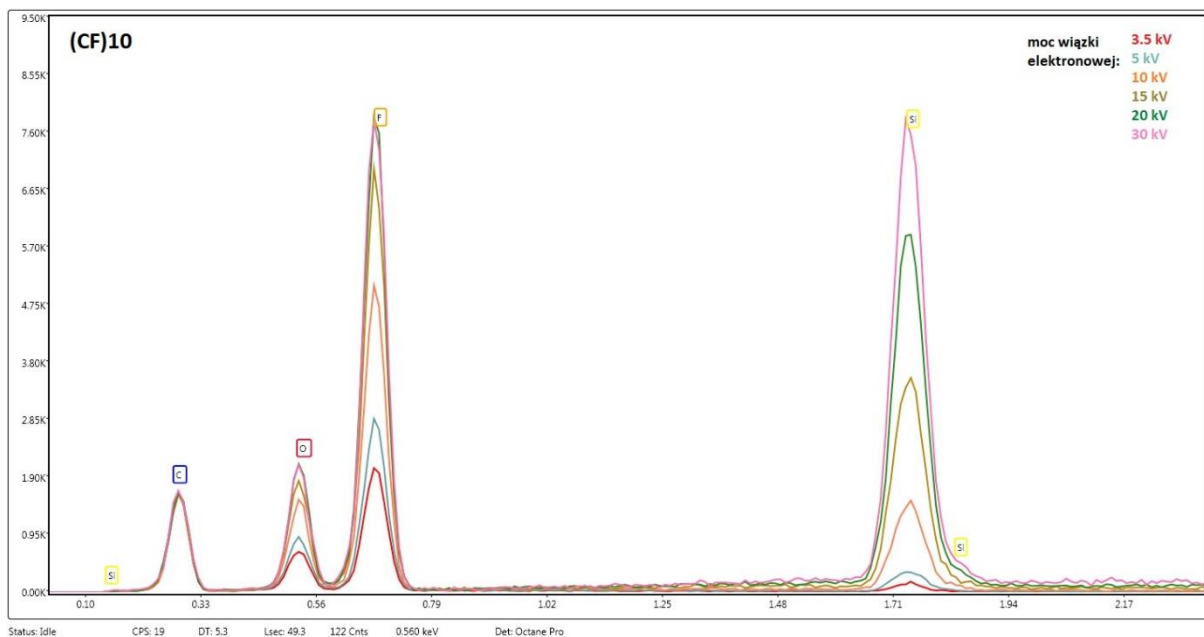
Przesunięcie Ramana (cm <sup>-1</sup> )	Wiązanie i rodzaj drgania
314	C-C rozciągające grupy -CH <sub>2</sub> -
350-485	C-F w nasyconej grupie -CF <sub>3</sub>
509-612	Si-O-Si rozciągające symetryczne
715-750; 1106-1254	C-H zginające grupy Si-CH <sub>2</sub>
750	C-F rozciągające grupy -CF <sub>3</sub>
730-819	C-F zginające
842-970	Si-O rozciągające
1097-1104	C-F rozciągające symetryczne grupy -CF <sub>2</sub>
1035-1104	C-C rozciągające w łańcuchu alifatycznym
1216-1252	C-F rozciągające asymetryczne of -CF <sub>2</sub> -
1291-1301; 1452	C-F rozciągające asymetryczne grupy -CF <sub>2</sub>
1314-1334	C-F rozciągające
1371-1388	C-H rozciągające asymetryczne grupy -CH <sub>3</sub> alifatycznej
1429-1455	-CH <sub>3</sub> symetryczne zginające w grupie -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2716-2882; 2915-2958	C-H symmetric stretching in -CH <sub>3</sub> group

## 6.4. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

Uzupełnieniem wyżej opisanych badań było wykorzystanie techniki mikroskopii SEM z użyciem detektora EDS, która pozwoliła na objętościową analizę składu pierwiastkowego warstw. Badano skład powłok zmieniając moc wiązki elektronowej od 5 do 30 kV (z krokiem 5 kV), dzięki czemu otrzymywano sygnał z różnych głębokości warstwy. Przykładowe widma zbiorcze dla próbki bez zawartości fluoru w składzie, (CF)<sub>0</sub>, zamieszczono na Rysunku 15 oraz dla próbki zawierającej największą ilość fluoru, (CF)<sub>10</sub>, na Rysunku 16. Z każdego widma obliczono ilościowy skład pierwiastkowy warstwy dla wszystkich próbek z serii drugiej. Wraz ze zmianą mocy wiązki, skład zmieniał się w niewielkim stopniu, stąd wyciągnięto wniosek, że warstwy są jednorodne w swojej objętości. W publikacji **D3** zamieszczono wyniki dla jednej mocy wiązki (o wartości 10 kV), co przedstawiono na rysunku Fig. 2c w postaci wykresu słupkowego. Jak można zauważyć, ilość fluoru wzrastała wraz ze wzrostem długości łańcucha fluoroalkilowego prekursora wziętego do syntezy. Jednocześnie zmniejszała się ilość pozostałych pierwiastków – węgla, tlenu oraz krzemu. Zmiany te były szczególnie widoczne dla stosunku F:Si (Fig. 2d publikacja **D3**), który był znacznie wyższy dla próbki (CF)<sub>10</sub> w porównaniu do próbki (CF)<sub>1</sub> (odpowiednio dziesięć fluorowanych atomów węgla w strukturze alkilosilanu względem jednego).



Rysunek 15. Widma zbiorcze dla próbki (CF)<sub>0</sub> z zastosowaniem zmiennej mocy wiązki elektronowej.



Rysunek 16. Widma zbiorcze dla próbki (CF)10 z zastosowaniem zmiennej mocy wiązki elektronowej.

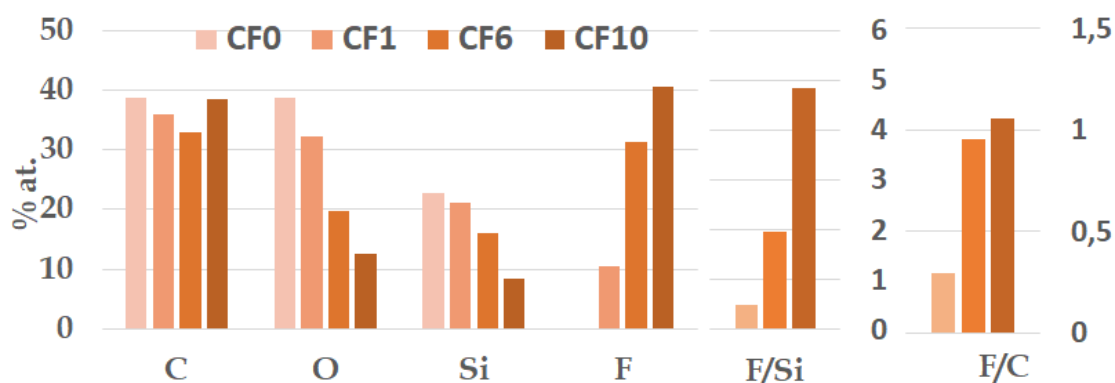
### 6.5. Spektroskopia Fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Dla lepszego zobrazowania struktury powierzchni otrzymanych warstw, dla wszystkich próbek zamieszczonych w Tabeli 1 przeprowadzono badania za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS). Zmierzono widma poglądowe, które posłużyły do obliczenia ilości pierwiastków obecnych na ich powierzchniach. Wartości % atomowych zobrazowano na Rysunku 17 i 18 (także Fig. 5, D3), odpowiednio dla I i II serii próbek. Dla próbek serii II wykonano także widma szczegółowe, z których dla węgla oraz krzemu wykonano dekonwolucję pików, która została przedstawiona na Rysunku Fig. 6 w publikacji D3.



Rysunek 17. Procentowa zawartość atomowa pierwiastków wyznaczona na podstawie pomiarów XPS w warstwach serii pierwszej.





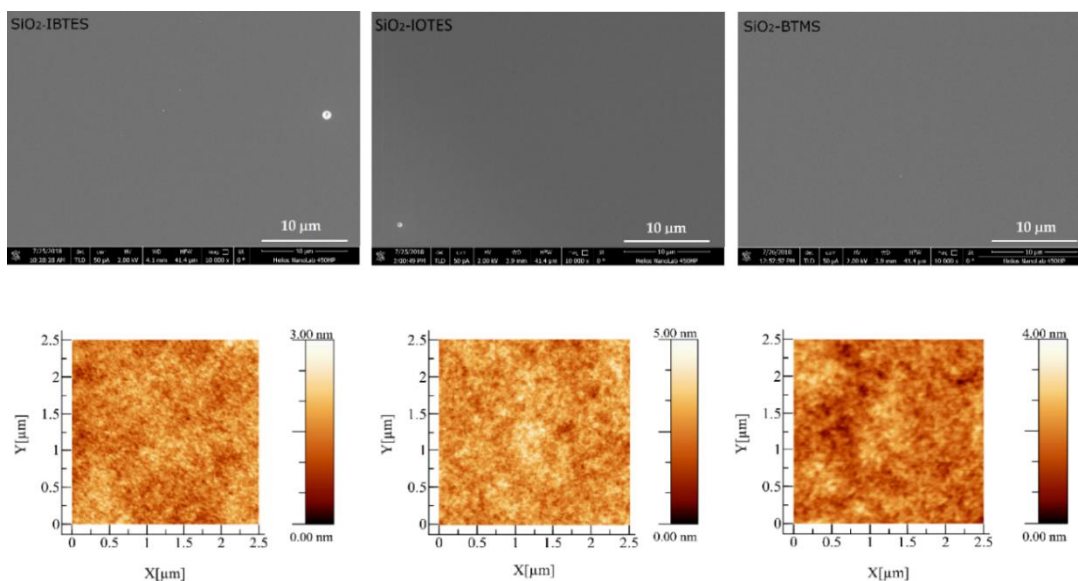
Rysunek 18. Procentowa zawartość atomowa pierwiastków wyznaczona na podstawie pomiarów XPS, w warstwach serii drugiej wraz ze stosunkami F:Si oraz F:C [Fig. 5 D3] (tłumaczone z Startek et al. *Optical Materials*, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).

Pik pochodzący od atomów węgla – C1s – stanowi sumę oddziaływań kilku wiązań: głównego pasma pochodzącego od wiązania C-C oraz pasma od węgla grupy -O-CH<sub>2</sub>- widocznego w próbce (CF)<sub>0</sub>, a także dodatkowego wiązania atomów węgla w próbkach zawierających fluor, tj.: -CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>- oraz -CF<sub>3</sub>. Udział wiązania -CF<sub>2</sub>- we wszystkich wiązaniach węglowych wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha fluoroalkilowego, co jest widoczne szczególnie w próbce (CF)<sub>6</sub> oraz (CF)<sub>10</sub>. Natomiast sygnał Si2p jest udziałem wiązania Si-O oraz Si-C, które są obecne we wszystkich zmierzonych próbkach w różnych stosunkach.

## 6.6. Mikroskopia Sił Atomowych

Mikroskopia sił atomowych wraz ze skaningową mikroskopią elektronową pozwoliły na obserwację topografii powierzchni wszystkich próbek. Za wyjątkiem próbki (CF)<sub>10</sub> wszystkie próbki z serii pierwszej oraz drugiej wykazały gładką powierzchnię. Na Rysunku 19 zestawiono obrazy SEM oraz AFM dla próbek z serii I, które nie zostały opublikowane. Topografia powierzchni próbek z serii I, opisanej w artykule D1, zostały przedstawione na rysunkach Fig. 2 oraz Fig. 3 (D1). Powierzchnię próbek serii II, zaprezentowano na rysunku Fig. 2 zamieszczonym w artykule D2.

Dla większości otrzymanych próbek grubość wyniosła 1,5 μm (Tabela 4). Odstępstwa zauważono dla trzech próbek o większej grubości (z zakresu 1,7-1,9 μm, czyli różnica wyniosła nie więcej niż 26%).



Rysunek 19. Obrazy topografii powierzchni z mikroskopu SEM (górny panel) oraz AFM (dolny panel) wybranych (nieopublikowanych) próbek serii I.

Na podstawie zarejestrowanych obrazów AFM obliczono chropowatość powierzchni, której wartości  $R_a$  oraz  $R_q$  umieszczono w Tabeli 4 (także Tab. 2 w D1 oraz Tab. 2 w D2), gdzie  $R_a$  jest średnią arytmetyczną odchylenia profilu od linii średniej a  $R_q$  jest średnią kwadratową wysokości profilu na odcinku pomiarowym. Wszystkie próbki, z wyjątkiem (CF)1 oraz (CF)10, która wykazuje szczególną topografię widoczną na obrazie SEM, miały niskie wartości chropowatości, poniżej 1 nm.

Tabela 4. Zestawienie wartości kąta zwilżania (WCA), swobodnej energii powierzchniowej (SFE), parametrów chropowatości oraz grubości wytworzonych warstw.

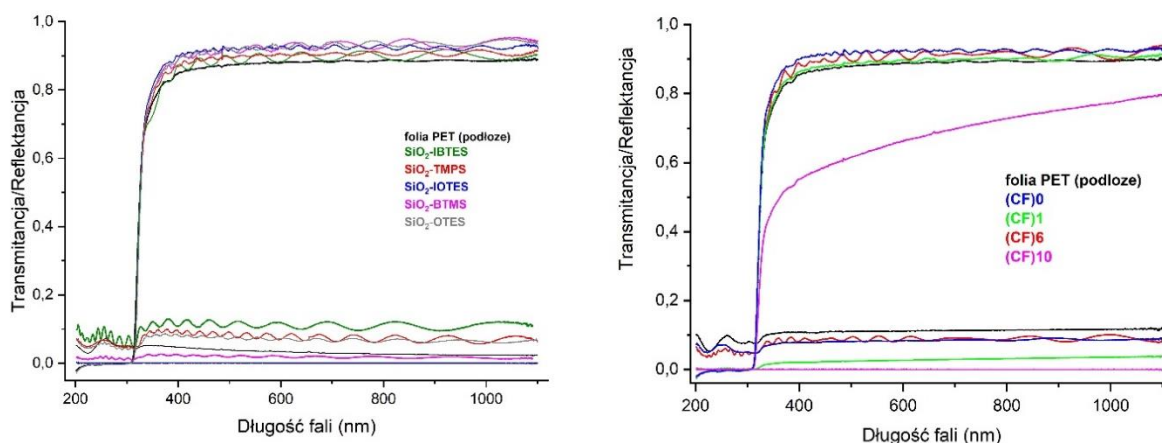
Nazwa próbki	WCA (°)	SFE (mN/m)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	Grubość warstwy (μm)
PET	80±0,4	31,50±0,86	1,39	1,79	-
SiO <sub>2</sub> -IBTES	97±1,0	25,23±0,74	0,47	0,64	1,5
SiO <sub>2</sub> -TMPS	88±0,4	24,28±0,38	0,32	0,42	1,8
SiO <sub>2</sub> -BTMS	100±1,0	25,46±0,52	0,24	0,30	1,9
SiO <sub>2</sub> -OTES	103±0,7	24,10±0,98	0,26	0,33	1,5
(CF)0	103±0,6	26,71±0,95	0,90	0,70	1,5
(CF)1	102±0,5	23,25±0,76	5,50	4,30	1,5
(CF)6	108±0,6	10,81±0,77	0,40	0,50	1,7
(CF)10	113±0,9	10,78±0,69	78,3	63,10	1,5

## 6.7. Zwilżalność i energia powierzchni

Wartości kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej wyznaczone zostały przy użyciu goniometru optycznego, przez pomiar kąta tworzonego pomiędzy powierzchnią warstwy oraz kroplą cieczy na niej osadzonej. Ponadto, wartości składowej dyspersyjnej i polarnej (składowe SFE) zostały obliczone i opisane w pracach **D1** oraz **D3**. Ich udział wiąże się z polarnością grup funkcyjnych obecnych na powierzchni warstw. Próbki wykazały charakterystyczny dla organicznie modyfikowanych silanów charakter hydrofobowy, osiągając kąt zwilżania dla wody powyżej  $90^\circ$  (Tabela 4, a także Tab. 2 w **D1**, Tab. 2 w **D2** oraz Tab. 3 w **D3**). Największą wartość WCA wynoszącą  $113^\circ$  zaobserwowano dla próbki (CF)10, która zawierała najwięcej atomów fluoru oraz wykazała specyficzną topografię powierzchni z parametrami chropowatości 78 nm oraz 63 nm odpowiednio dla  $R_a$  oraz  $R_q$ . Najniższy kąt zwilżania dla wody,  $88^\circ$ , zaobserwowano dla próbki  $\text{SiO}_2$ -PTMS zawierającej najkrótszy spośród wszystkich próbek prosty łańcuch alifatyczny – n-propylowy. Wraz ze wzrostem długości łańcuchów fluoroalkilowych maleje wartość SFE (Tab. 2 D2) i jej najniższą wartość 10,78 mN/m wykazała próbka (CF)10, która jest w przybliżeniu trzykrotnie niższa od podłoża (folii PET), dla której wartość SFE wyniosła 31,50 mN/m.

## 6.8. Właściwości optyczne

Właściwości optyczne warstw były badane przy użyciu reflektometru oraz elipsometru spektroskopowego. Dzięki technice reflektometrycznej wykreślono zależność transmitancji oraz reflektancji w funkcji długości fali w zakresie 200-1100 nm. Wyniki zamieszczono na Rysunku 20 (także Fig. 7a w **D3**, wyników dla serii pierwszej nie publikowano).



Rysunek 20. Zestawienie wykresów właściwości optycznych warstw z pierwszej serii (lewa strona) oraz drugiej serii próbek (prawa strona) (tłumaczone z Startek et al. *Optical Materials*, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).

Na podstawie wyznaczonych widm transmitancji można zauważyć, że otrzymane warstwy cechują się dobrymi właściwościami przepuszczalności światła w zakresie długości fali 350-1100 nm, dla których wartość transmitancji wynosi około 90%, co jest wartością nieznacznie wyższą niż dla samego podłoża. Wyjątkiem jest próbka (CF)10, która nie jest idealnie transparentna, dla niej transmitancja jest mniejsza i wzrasta wraz ze wzrostem długości fali. Jest to wynikiem specyficznej topografii próbki zobrazowanej za pomocą mikroskopii SEM (Fig. 2b w D3) oraz wysokimi parametrami chropowatości wyznaczonymi mikroskopią AFM (Tabela 4).

Dla próbek serii drugiej przy użyciu elipsometru wyznaczano współczynniki załamania światła korzystając z modelu trójwarstwowego podłoże/warstwa/powietrze opisanego za pomocą równania Cauchy'ego. Otrzymane wartości współczynnika załamania zamieszczone zostały w Tab. 3 w D3. Fluorowane polimery są wykorzystywane w materiałach optycznych dzięki niskiemu współczynnikowi załamania światła. Wprowadzenie fluoru do warstw krzemionkowych pozwala na obniżenie tego współczynnika i wykazuje jego spadek wraz ze wzrostem ilości atomów fluoru (Fig. A2 w Supplemenetary material w D3).

## 6.9. Barrierowość

Bardzo ważną właściwością użytkową dla zastosowań folii w opakowaniach jest jej przenikalność względem gazów. W pracy badano przenikalność względem tlenu metodą manometryczną, gdzie pomiędzy dwoma osobnymi komorami pomiarowymi umieszczona była próbka folii i szczelnie zamknięta. Jedną komorę wypełniano tlenem, pozostawiając drugą pustą. Obserwowano zmianę ciśnienia w pustej komorze i rejestrowano na tej podstawie ilość gazu, która przenika przez materiał barierowy w określonym czasie. Stosując Równanie 1 obliczono współczynnik przenikalności tlenu przez układ warstwa/podłoże, który jest równy ilości tlenu przenikającego przez powierzchnię 1 m<sup>2</sup> bariery w ciągu doby w warunkach ciśnienia 1 atmosfery.

$$OTR = \left( 24 \times \frac{T_0}{T} \times \frac{1}{P_0} \times \frac{1}{dP(komór)} \times \frac{10^4 \times V}{A} \times \frac{dp}{dt} \right) \times C \left[ \frac{cm^3}{m^2 \times 24h \times 0.1MPa} \right] \quad (1)$$

W powyższym równaniu kolejne parametry to:

T<sub>0</sub> – temperatura w warunkach standardowych, (0 °C) ;

T – temperatura w warunkach pomiaru, (°C) ;

P<sub>0</sub> – ciśnienie w warunkach standardowych, (10<sup>5</sup> Pa);

$dP_{(komór)}$  – różnica ciśnień między pierwszą (górną) i drugą (dolną) komorą na początku pomiaru, (Pa);

V – objętość komory drugiej (dolnej), (10,6664 cm<sup>3</sup>) ;

A – powierzchnia pomiarowa próbki, (31, 1 cm<sup>2</sup>);

C – stała zależna komory (bezwymiarowa).

Podczas wyznaczania współczynnika przenikalności tlenu wzięto pod uwagę grubość próbek. Wyznaczone wartości współczynników zamieszczono w Tabeli 5 (także Tab. 3 w D1 oraz Tab. 3 w D2). Dla próbek zawierających w swojej strukturze łańcuchy alkilowe (seria I), najniższy współczynnik przenikalności tlenu, równy 3,63 (cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·24h·atm)) wykazała próbka SiO<sub>2</sub>-OT. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego maleje współczynnik OTR. Podobną zależność uzyskano w przypadku warstw zawierających łańcuchy fluoroalkilowe (seria II) – wraz ze wzrostem długości łańcucha maleje współczynnik OTR, który wyniósł 2,05 (cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·24h·atm)) dla próbki (CF)10. Próbka ta wykazała czterokrotnie niższy współczynnik OTR w porównaniu do czystego podłoża.

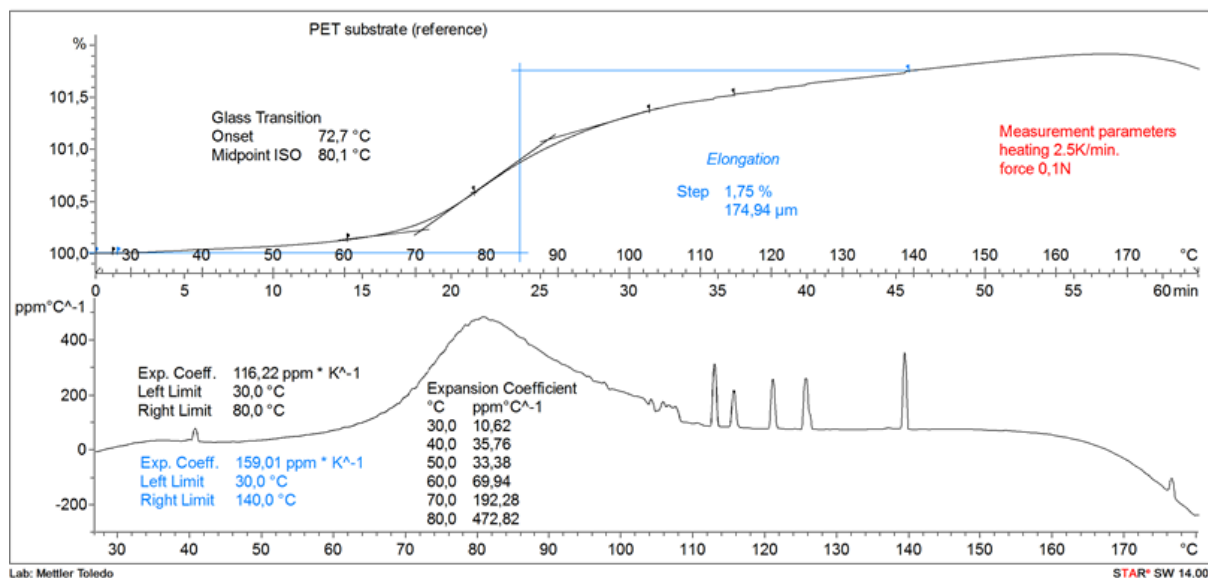
Tabela 5. Wartości współczynnika przenikalności tlenu, temperatury zeszklenia, współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz wydłużenia dla próbek z serii drugiej.

Nazwa próbki	Współczynnik przenikalności tlenu (cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·24h·atm))	Temperatura zeszklenia, T <sub>g</sub> (°C)	Średni współczynnik rozszerzalności cieplnej 3080°C (ppm/K)	Wydłużenie próbki 30–140°C (%)
PET	8,48±0,48	73,72±1,52	115,34±1,23	1,71±0,09
(CF)0	5,92±0,70	83,55±1,33	41,79±2,45	0,94±0,04
(CF)1	6,80±0,80	84,7±0,84	31,48±1,34	0,81±0,03
(CF)6	4,26±0,90	86,82±1,06	45,72±3,50	1,72±0,08
(CF)10	2,05±0,01	84,14±1,51	51,64±2,38	1,02±0,27

## 6.10. Analiza Termomechaniczna

W przypadku materiałów opakowaniowych, w szczególności powłok na opakowania, które mogą pracować w szerszym zakresie temperatur, ważne są takie parametry jak rozszerzalność termiczna oraz wydłużenie w zakresie wyższych temperatur. Parametrem wpływającym pośrednio na przenikalność gazów jest także temperatura zeszklenia [79], która jest miarą przestrzennego uporządkowania sieci amorficznej polimeru. Te trzy parametry były analizowane dla próbek z serii drugiej przy użyciu jednej z technik analizy termicznej – analizy termomechanicznej. Otrzymano termogram zmiany wymiarów próbki w funkcji

temperatury/czasu, z którego wyznaczono temperaturę zeszklenia układu. Pierwsza pochodna przedstawia zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej i na jej podstawie obliczona została jego średnia wartość (dolna część Rysunku 21). Otrzymane z TMA wartości parametrów termicznych zestawiono w Tabeli 5 (także Tab. 3 w D2).



Rysunek 21. Przykładowy termogram TMA wraz z wykresem pierwszej pochodnej dla folii PET (czystego podłoża).

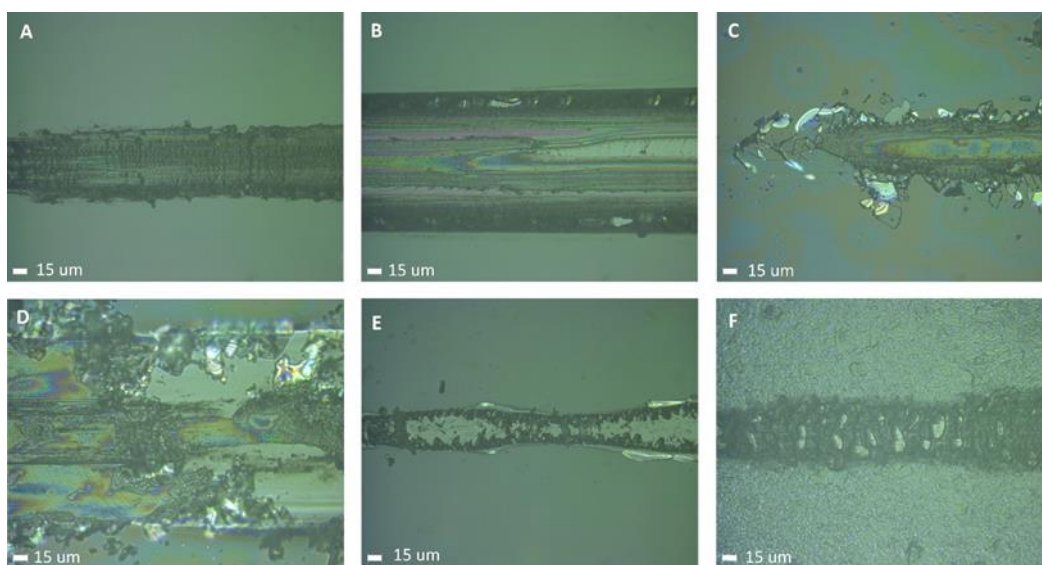
Próbki warstw na folii wykazały wyższą temperaturę zeszklenia w porównaniu do samego podłoża, a jej najwyższą wartość wykazała próbka (CF)6. Wszystkie powłoki wykazały znaczny spadek współczynnika rozszerzalności cieplnej, przy czym najniższą wartość uzyskano dla (CF)1 równą 31 ppm/K w porównaniu do podłoża (folii PET) równego 115 ppm/K. Wyznaczono także wydłużenie próbki w zakresie temperatur 30-140 °C, które było najwyższe dla próbki (CF)6 i wynosiło 1,7%. Wartość ta jest niemal identyczna z uzyskaną dla samego podłoża. Pozostałe próbki wykazały niższe wartości wydłużenia względnego próbki, dla których uzyskane wartości mieściły się w zakresie 0,8–1,0%.

### 6.11. Właściwości mechaniczne

W ramach pracy sprawdzono cechy odporności mechanicznej dla próbek z serii drugiej. Siła adhezji warstwy do podłoża oraz odporność na zarysowanie została sprawdzona za pomocą testera zarysowań. Obciążenia krytyczne wyróżniono jako Lc1 – pierwsza dekohezja powłoki, Lc2 – pierwsze uszkodzenie adhezyjne w postaci odprysków oraz Lc3 – oderwanie powłoki w środku śladu zarysowania. Nie zaobserwowano wszystkich rodzajów obciążeń krytycznych dla całej serii powłok. Od początku śladu zarysowania obserwowano niszczenie

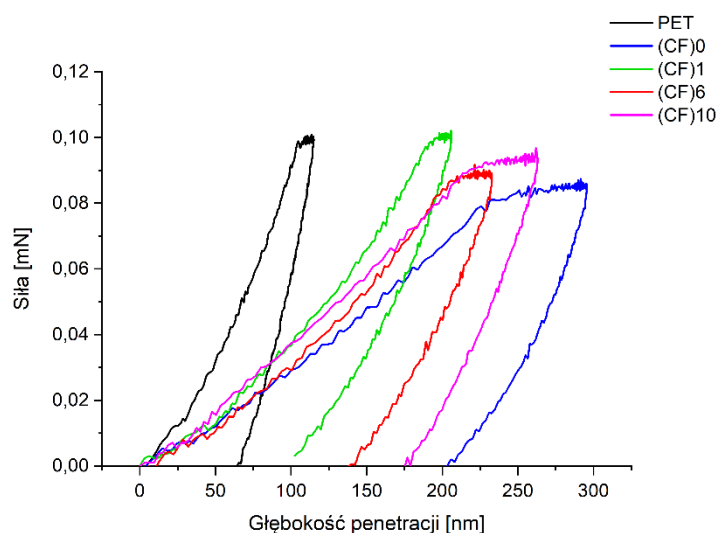


próbek. Wartości kolejnych obciążeń krytycznych dla różnych materiałów przedstawiono w Tab. 4 w **D2**, a formy zniszczenia powłok dla poszczególnych obciążeń krytycznych przedstawiono na Rysunku 22 (także Fig. 3 w **D2**). Wszystkie próbki charakteryzowały się stosunkowo niską odpornością na zarysowania – dekohezja powłoki w postaci spękań obserwowana była dla większości z nich od początku śladu zarysowania. Wyjątkowe zachowanie, odmienne od innych próbek, zaobserwowano dla (CF)1, gdzie pękanie i odpryskiwanie pierwszej powłoki (Rysunek 22C) zaobserwowano przy obciążeniach odpowiednio 0,12 N i 0,17 N.



Rysunek 22. Obraz mikroskopowy obciążeń krytycznych dla poszczególnych próbek: A – Lc1 dla próbki (CF)0, B – Lc3 dla próbki (CF)0, C – Lc1 i Lc2 dla próbki (CF)1, D – Lc3 dla próbki (CF)1, E – Lc3 dla próbki (CF)6 oraz F – Lc1 i Lc2 dla próbki (CF)10 [Fig. 3 **D2**] (tłumaczone z Startek et al. *Coatings*, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).

Grubość otrzymanych warstw była wystarczająca na przeprowadzenie badania nanoindentacji w celu oceny twardości powłok. Krzywe obciążania i odciażania próbki dla kolejnych materiałów przedstawiono na Rysunku 23 (także Fig. 5 w **D2**). Średnie wartości twardości Martensa (MH) oraz maksymalną głębokość penetracji osiąganą przez wgłębnik podczas badań przedstawiono na Fig. 6 w **D2**.



Rysunek 23. Krzywe indentacji dla podłoża PET i próbek z serii drugiej [Fig.5 D2] (tłumaczone z Startek et al. *Coatings*, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).

Z uwagi na fakt, że wcięcia przekroczyły ponad 10% grubości powłoki (jak pokazano na Fig. 6B w D2), obliczone wartości twardości dają informację o całym układzie, tj. podłożu z powłoką, a nie o samej powłoce. Można zaobserwować, że w skali submikronowej badane powlekanne materiały stały się bardziej miękkie niż niepowlekanne podłożo PET. Dodatek grup fluoroalkilowych zwiększył twardość Martensa materiału w porównaniu z powłoką (CF)0 bez atomów węgla z przyłączonymi atomami fluoru (Fig. 6A w D2). Jednak wzrost długości łańcuchów fluoroalkilowych spowodował spadek twardości Martensa. Zarówno analizy twardości Martensa jak i maksymalnej głębokości penetracji, sugerowałyby, że najbardziej jednorodną z mechanicznego punktu widzenia jest powłoka (CF)1, dla której te dwie wartości wykazały bardzo niską dyspersję – nawet znacznie mniejszą niż obserwowana dla podłoża.

## 7. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy wytworzono serie hybrydowych warstw zol-żelowych na podłożu elastycznym z folii PET (oraz na podłożu szklanym, jako próbki odniesienia do wybranych technik badawczych). W pierwszym etapie pracy zoptymalizowano warunki syntezy roztworów koloidalnych oraz warunki wytwarzania organicznie modyfikowanych warstw



krzemionkowych. Następnie przeprowadzono analizę ich właściwości a wybrane wyniki opublikowano w postaci artykułów naukowych [D1-D3].

Do syntez wybrano różne prekursory w postaci alkoholanów krzemu, zawierające w strukturze łańcuchy alkilowe oraz fluoroalkilowe bezpośrednio związane z atomami krzemu. Grupy te nie ulegają hydrolizie, dzięki czemu zostają wbudowane w strukturę wytworzonych powłok polimerowych i warunkują ich właściwości. Obecność łańcuchów węglowodorowych została potwierdzona za pomocą metod spektroskopii oscylacyjnej. Dzięki temu, że otrzymane warstwy różniły się między sobą pod względem struktury chemicznej, możliwe było obserwowanie wpływu ich struktury na właściwości fizykochemiczne.

Wprowadzenie grup alkilowych do nieorganicznej sieci krzemionkowej ma głównie na celu nadanie warstwie elastyczności. Jednocześnie zmieniają właściwości powierzchni uzyskanego materiału hybrydowego. Co więcej, zgodnie z literaturą i przedstawionymi wynikami, fluorowane polimery na bazie krzemionki są obiecującą klasą materiałów, które zawierają silne wiązanie węgiel-fluor, dzięki któremu zapewniają trwałość, odporność chemiczną, odporność na warunki atmosferyczne, przy jednoczesnym zachowaniu elastyczności oraz dobrych właściwości optycznych.

Wytworzone warstwy nie wykazały defektów w postaci wtrąceń, krystalitów czy pęknięć. Dzięki swej jednorodności i wysokiej transparentności mogą być z powodzeniem zastosowane jako materiały pokrywające czy zabezpieczające w układach optycznych, np. organicznych ogniwach słonecznych lub innych układach fotowoltaicznych, także elastycznych [80]. Dobór prekursorów pozwolił modyfikować zwilżalność powierzchni w zakresie wartości kąta zwilżania wynoszącym 88–113°. Brak absorpcji w obszarze światła widzialnego oraz właściwości hydrofobowe są bardzo ważne w przypadku urządzeń pracujących w warunkach środowiskowych. Dlatego też obiecujące perspektywy dla tych powłok ulokowane są w rozwoju ogniw perowskitowych lub elastycznych ogniw organicznych sensybilizowanych barwnikami, które są w ostatnich latach intensywnie rozwijane technologicznie i dążą do używania folii polimerowych jako podłoży.

Powierzchnie wytworzonych warstw cechują się bardzo niską chropowatością, na poziomie poniżej 1 nm, mniejszą niż chropowatość samej folii. Podobne warstwy krzemionkowe zawierające atomy fluoru, o zbliżonych parametrach chropowatości, ale na podłożu szklanym, znalazły zastosowanie jako powłoki antyrefleksyjne [46][81][82]. Dzięki odpowiednim wartościom chropowatości powierzchni możliwe jest zastosowanie opracowanych powłok

jako antyrefleksyjne, ponieważ jest to ważny parametr w materiałach optycznych pozwalający na osiągnięcie niskich strat związanych z rozpraszaniem światła. Dodatkowo mogą być aplikowane w układach elastycznych, co stanowi o ich zwiększonym potencjale w nowoczesnych strukturach optycznych.

Zwiększona barierowość układu względem podłoża predysponuje opracowane warstwy do zastosowań jako folie opakowaniowe. Osiągnięty poziom współczynnika OTR wynoszący  $2 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$  jest wystarczający do ochrony produktów spożywczych [61][62], w przypadku których wymagania lokowane są pomiędzy  $1$  a  $10 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ . Ponadto, na podstawie wstępnych testów wytwarzania materiałów z dodatkiem nanocząstek tlenku glinu (wyniki spoza zakresu pracy) zaobserwowano, że napełnienie opracowanych warstw sferycznymi cząstkami tlenkowymi pozwoli dodatkowo obniżyć współczynnik OTR. Zachęca to do dalszych badań w kierunku poprawy właściwości barierowych tych struktur.

Zastosowanie technologii zol-żel w procesie produkcyjnym jest stosunkowo łatwe i relatywnie niskokosztowe, co w połączeniu z wysoką wydajnością nanoszenia warstw może stanowić alternatywę dla struktur wielowarstwowych stosowanych w opakowaniach. Obecnie stosowane opakowania wielowarstwowe są trudne do rozdzielania w procesie utylizacji i recyklingu, ponieważ wymagają użycia dużej ilości odczynników chemicznych. Warstwy krzemionkowe dedykowane do pokrywania materiałów opakowaniowych mogłyby zastąpić wielowarstwowe struktury. Zużyte opakowania łatwiej byłoby użyć ponownie, a co za tym idzie, ilość produkowanych odpadów zostałaby ograniczona.

Opisane w pracy syntezy mogą posłużyć do opracowania gotowego produktu w postaci roztworu do aplikacji na podłoża szklane czy polimerowe. Dzięki uniwersalności metody zol-żel, można zmodyfikować lub ubogacić składy innymi dodatkami, które zmieniają właściwości funkcjonalne warstw.

## 8. Bibliografia

### Prace własne (umieszczone w Rozdziale 9):

**D1** K. Startek, J. Marczak, A. Lukowiak, "Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers", *Polymer* (2020) 195, 122437; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122437>;

**D2** K. Startek, A. Szczurek, T.N.L. Tran, J. Krzak, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak, "Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on flexible polymeric foil", *Coatings* (2021), 11, 573; <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>;

**D3** K. Startek, S. Arabasz, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak, "Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on flexible substrate", *Optical Materials, Special Issue "Flexible Photonics"* (2021), 121, 111524, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>.

- [1] J.D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, edycja czw, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [2] A. Kawałko, *Synteza i właściwości fizykochemiczne układu SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym*, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Rozprawa Doktorska, 2012.
- [3] G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J.C. Knowles, *Sol-gel based materials for biomedical applications*, *Prog. Mater. Sci.* 77 (2016) 1-79. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2015.12.001>.
- [4] P.M. More, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, *Template-free sol-gel synthesis of high surface area mesoporous silica based catalysts for esterification of di-carboxylic acids*, *Comptes Rendus Chim.* 19 (2016) 1247-1253. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2016.02.001>.
- [5] N. Hazarika, *AEROGEL-A future material for aircraft structure*, *Int. J. Mag. Eng. Technol. Menag. Res.* 3 (2016) 94-99.
- [6] N. Hebalkar, K.S. Kollipara, Y. Ananthan, M.K. Sudha, *Nanoporous aerogels for defense and aerospace applications*, *Handb. Adv. Ceram. Compos.* (2019) 1-43. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8\\_5-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8_5-1).
- [7] N. Bheekhun, A.R. Abu Talib, M.R. Hassan, *Tailoring aerogel for thermal spray applications in aero-engines: A screening study*, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/5670291>.
- [8] K. Gandhi, R.S. Maganti, H. Kaur, K. Vinod, P. Verma, *Formulation and evaluation of sol-gel drug delivery system for intracanal pH sensitive controlled delivery of chlorhexidine*, *J. Clin. Diagn. Res.* 11 (2017) ZC68. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2017/26061.9693>.
- [9] R. Yadav, *Fabrication and characterization of sol-gel based nanoparticles fabrication and characterization of sol-gel based nanoparticles for drug delivery*, (2014), pobrano 07.2021r. [https://academicworks.cuny.edu/gc\\_etds/397Discoveradditionalworksat:https://ac](https://academicworks.cuny.edu/gc_etds/397Discoveradditionalworksat:https://ac)

ademicworks.cuny.edu.

- [10] S. Sakka, Sol-gel processing, w: H. Kozuka (Red.), Handbook of sol-gel science and technology processing characterization and applications, Kluwer Academic Publishers, Springer, Sz wajcaria, 2005: str. 144–145.
- [11] R.K. Iler, The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, Wiley, Hoboken (1979). <https://doi.org/10.1002/ange.19800920433>.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [13] USFDA, CFR - Code of Federal Regulations Title 21 Food and Drugs- Acetic Acid, (2018).
- [14] M.R. Kasaai, Nanosized particles of silica and its derivatives for applications in various branches of food and nutrition sectors, J. Nanotechnol. 2015 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/852394>.
- [15] M.-R. Go, S.-H. Bae, H.-J. Kim, J. Yu, S.-J. Choi, Interactions between food additive silica nanoparticles and food matrices, Front. Microbiol. 8 (2017) 1013. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01013>.
- [16] F. Bairo, C. Vitale-Brovarone, Bioactive glass and glass–ceramic foam scaffolds for bone tissue restoration, w: Biomededical foams for tissue engineering applications., Elsevier, 2014: pp. 213–248. <https://doi.org/10.1533/9780857097033.2.213>.
- [17] A.I.M. Greer, T.S. Lim, A.S. Brydone, N. Gadegaard, Mechanical compatibility of sol-gel annealing with titanium for orthopaedic prostheses, J. Mater. Sci. Mater. Med. 27 (2016) 21. <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5611-3>.
- [18] D. Wang, G.P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, Prog. Org. Coatings. 64 (2009) 327–338. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.08.010>.
- [19] S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C.T. Oliveira, T.L. Menezes, J.Z. Ferreira, C. de F. Malfatti, S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C.T. Oliveira, T.L. Menezes, J.Z. Ferreira, C. de F. Malfatti, New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion and wear of galvanized steel, Mater. Res. 18 (2015) 138–150. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.288914>.
- [20] E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review, Surf. Coatings Technol. 341 (2018) 40–56. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.11.053>.
- [21] M.T. Reetz, A. Zonta, J. Simpelkamp, Efficient immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials, Biotechnol. Bioeng. 49 (2000) 527–534. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960305\)49:5<527::AID-BIT5>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960305)49:5<527::AID-BIT5>3.0.CO;2-L).
- [22] V.C. Giacomo Moriconi, Francesca Tittarelli, Review of silicone-based hydrophobic treatment and admixtures for concrete, Indian Concrete Journal (2002) 76(10):637–642.
- [23] R.S. Kumar, R. Selvaraj, R. Kumutha, Development of superhydrophobic coatings on concrete surfaces International Journal of Science and Research, India, 6 (2017) 363–368.
- [24] Sudip Mukhopadhyay, Yamini Pandey, Lea Dankers, Anti-reflective coatings for optically transparent substrates, Pat. Appl. Publ. (2010) US 2010/0313950 A1.

- [25] D.B. Mahadik, R. V. Lakshmi, H.C. Barshilia, High performance single layer nanoporous antireflection coatings on glass by sol-gel process for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 140 (2015) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.023>.
- [26] H.L. Yang, L. Hao, J.N. Wang, Z.N. Zhang, X.P. Liu, L.J. Jiang, Self-cleaning and antireflective films for all-glass evacuated tube solar collectors, *Energy Procedia* 69 (2015) 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.026>.
- [27] Y. Zhang, F. Gao, L. Gao, L. Hou, Y. Jia, Study of tri-layer antireflection coatings prepared by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 62 (2012) 134–139. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2697-7>.
- [28] K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica. I. The role of the starting compounds, *J. Non. Cryst. Solids* 81 (1986) 227–237. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90272-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90272-3).
- [29] S.A. Shahamirifard, M. Ghaedi, S. Hajati, A new silver (I) ions optical sensor based on nanoporous thin films of sol-gel by rose bengal dye, *Sensors Actuators B Chem.* 259 (2018) 20–29. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.12.030>.
- [30] Helmut Schmidt, Reiner Kasemann, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, *New J. Chem.* 18 (1994) 1117–1123.
- [31] N. Le Bail, S. Benayoun, B. Toury, Mechanical properties of sol-gel coatings on polycarbonate: a review, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75 (2015) 710–719. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3781-6>.
- [32] M. Mihelčič, V. Francetič, J. Kovač, A. Šurca Vuk, B. Orel, R. Kunič, D. Peros, Novel sol-gel based selective coatings: from coil absorber coating to high power coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 140 (2015) 232–248. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2015.04.010>.
- [33] C.A. Cozzolino, G. Castelli, S. Trabattoni, S. Farris, Influence of colloidal silica nanoparticles on pullulan-coated BOPP film, *Food Packag. Shelf Life.* 8 (2016) 50–55. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2016.03.003>.
- [34] L.C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*, William Andrew, New Jersey, 1988.
- [35] I.-L. Hsiao, S. Fritsch-Decker, A. Leidner, M. Al-Rawi, V. Hug, S. Diabaté, S.L. Grage, M. Meffert, T. Stoeger, D. Gerthsen, A.S. Ulrich, C.M. Niemeyer, C. Weiss, Biocompatibility of amine-functionalized silica nanoparticles: the role of surface coverage, *Small* 15 (2019) 1805400. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201805400>.
- [36] C. Pisani, E. Rascol, C. Dorandeu, C. Charnay, Y. Guari, J. Chopineau, J.-M. Devoisselle, O. Prat, Biocompatibility assessment of functionalized magnetic mesoporous silica nanoparticles in human HepaRG cells, *Nanotoxicology* 11 (2017) 871–890. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1378749>.
- [37] N.C. Angastiniotis, S. Christopoulos, K.C. Petalidou, A.M. Efstathiou, A. Othonos, L. Koutsokeras, Controlling the optical properties of nanostructured oxide-based polymer films, *Sci. Reports* 2021 111. 11 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94881-3>.
- [38] Y. Zhang, C. Zhao, P. Wang, L. Ye, J. Luo, B. Jiang, A convenient sol-gel approach to

the preparation of nano-porous silica coatings with very low refractive indices, *Chem. Commun* 50 (2014) 13813–13816. <https://doi.org/10.1039/C4CC05397D>.

- [39] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62 (2004) 1005–1028. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2003.10.028>.
- [40] M. Badv, I.H. Jaffer, J.I. Weitz, T.F. Didar, An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces, *Scientific Reports* 2017 71. 7 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12149-1>.
- [41] D. Ambrozewicz, F. Ciesielczyk, M. Nowacka, J. Karasiewicz, A. Piasecki, H. Maciejewski, T. Jesionowski, Fluoroalkylsilane versus alkylsilane as hydrophobic agents for silica and silicates, *Journal of Nanomaterials* (2013) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2013/631938>.
- [42] C. Petcu, E. Alexandrescu, A. Bălan, M.A. Tănase, L.O. Cintează, Synthesis and characterisation of organo-modified silica nanostructured films for the water-repellent treatment of historic stone buildings, *Coatings* 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/coatings10101010>.
- [43] T.D. Martins, T. Ribeiro, J.P.S. Farinha, Overview of silica-polymer nanostructures for waterborne high-performance coatings, *Polymers* 13 (2021) 1003. <https://doi.org/10.3390/POLYM13071003>.
- [44] Q. Shang, Y. Zhou, Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging, *Ceramics International* 7 (2016) 8706–8712. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.02.105>.
- [45] I. Nedelcu, R.W.E. Van De Kruijs, A.E. Yakshin, G. Von Blanckenhagen, C. Zeiss, F. Bijkerk, Reflectivity and surface roughness of multilayer-coated substrate recovery layers for EUV lithographic optics, *Spie Digital Library* 6517 (2007). <https://doi.org/10.1117/1.2939403>.
- [46] C. Agustín-Sáenz, M. Machado, A. Tercjak, Polyfluoroalkyl-silica porous coatings with high antireflection properties and low surface free energy for glass in solar energy application, *Applied Surface Science* 509 (2020) 144864. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144864>.
- [47] H. Korhonen, A. Syväluoto, J.T.T. Leskinen, R. Lappalainen, Optically transparent and durable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for harsh environments by ultra short pulsed laser deposition, *Optics & Laser Technology* 98 (2018) 373–384. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.050>.
- [48] B. Sabo, T. Bečica, N. Keleš, D. Kovačević, M. Brozović, The impact of packaging transparency on product attractiveness, *Journal of Graphic Engineering and Design* 8 (2017) 5–9. <https://doi.org/10.24867/JGED-2017-2-005>.
- [49] X. Zhao, D.S. Park, J. Choi, S. Park, S.A. Soper, M.C. Murphy, Robust, transparent, superhydrophobic coatings using novel hydrophobic/hydrophilic dual-sized silica particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 574 (2020) 347–354. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.04.065>.
- [50] H. Chatham, Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates, *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 1–9.

[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02420-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02420-4).

- [51] M. Joshi, B. Adak, B.S. Butola, Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications, *Progress in Materials Science* 97 (2018) 230–282. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2018.05.001>.
- [52] M. Rezaei, M. Mohseni, H. Yahyaei, A study on water and oxygen permeability of BOPP coated with hybrid UV cured nanocoatings, *Progress in Organic Coatings* 99 (2016) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.05.006>.
- [53] H. Zhou, H. Wang, H. Niu, A. Gestos, T. Lin, Robust, Self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles, *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 1664–1670. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202030>.
- [54] S. Wang, X. Ye, H. Zhang, Z. Qian, Q. Li, Z. Wu, S. Li, Superhydrophobic silane/fluorinated attapulgite@SiO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium alloy for corrosion protection, *ChemistrySelect* 5 (2020) 10329–10338. <https://doi.org/10.1002/slct.202001802>.
- [55] V. Oldani, G. Sergi, C. Pirola, B. Sacchi, C.L. Bianchi, Sol-gel hybrid coatings containing silica and a perfluoropolyether derivative with high resistance and anti-fouling properties in liquid media, *Journal of Fluorine Chemistry* 188 (2016) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.06.005>.
- [56] F. Arianpour, S. Farhadi, M. Farzaneh, Effect of heterogeneity on hydro/ice-phobic properties of alkylsilane/fluoro-alkylsilane-based coatings on Al substrates, *Journal of Coatings Technology Research* 14 (2017) 267–275. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9819-z>.
- [57] C. Ke, C. Zhang, X. Wu, Y. Jiang, Highly transparent and robust superhydrophobic coatings fabricated via a facile sol-gel process, *Thin Solid Films* 723 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138583>.
- [58] L.K. Massey, *Nature of barrier polymeric materials, w: Permeability prop. plast. elastomers*, Second Edi, *Plastics Design Library/William Andrew Publishing*, Norwich, 2003:str. 1–18.
- [59] G. Choudalakis, A.D. Gotsis, Free volume and mass transport in polymer nanocomposites, *Current Opinion Colloid & Interface Science* 17 (2012) 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.01.004>.
- [60] D. Yu, Y.Q. Yang, Z. Chen, Y. Tao, Y.F. Liu, Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices, *Optical Communications* 362 (2016) 43–49. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2015.08.021>.
- [61] V. Teixeira, J. Carneiro, P. Carvalho, E. Silva, S. Azevedo, C. Batista, High barrier plastics using nanoscale inorganic films, *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging* (2011) 285–315. <https://doi.org/10.1533/9780857092786.2.285>.
- [62] C. Rovera, M. Ghaani, S. Farris, Nano-inspired oxygen barrier coatings for food packaging applications: An overview, *Trends in Food Science & Technology* 97 (2020) 210–220. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2020.01.024>.

- [63] G.K. Deshwal, N.R. Panjagari, T. Alam, An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns, *Journal of Food Science and Technology* 56 (2019) 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>.
- [64] C. V. Garcia, G.H. Shin, J.T. Kim, Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations, *Trends in Food Science & Technology* 82 (2018) 21–31. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2018.09.021>.
- [65] K. Kaiser, M. Schmid, M. Schlummer, Recycling of polymer-based multilayer packaging: a review, *Recycling* 3 (2017) 1. <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>.
- [66] B.A. Morris, The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use, William Andrew (2016) str. 9-19.
- [67] S. Farris, L. Introzzi, J.M. Fuentes-Alventosa, N. Santo, R. Rocca, L. Piergiovanni, Self-assembled pullulan–silica oxygen barrier hybrid coatings for food packaging applications, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (2012) 782–790. <https://doi.org/10.1021/jf204033d>.
- [68] C.F. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland, Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications, *Surface and Coatings Technology* 241 (2014) 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.011>.
- [69] G. Czeremuszkina, M. Latrèche, M.R. Wertheimer, A.S. da Silva Sobrinho, Ultrathin silicon-compound barrier coatings for polymeric packaging materials: an industrial perspective, *Plasmas and Polymers* 6 (2001) 107–120. <https://doi.org/10.1023/A:1011308919705>.
- [70] C. López-López, M.-F. Menendez, L.A. Menendez, A. Menendez, P. Sánchez, M.D. Alba, E. Sánchez-Cortezón, J.-M. Delgado-Sánchez, Enhancement of dielectric barrier layer properties by sol-gel and PECVD stacks, *Surface and Coatings Technology* 305 (2016) 36–40. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.07.085>.
- [71] A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkina, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Surfaces, Film.* 16 (1998) 3190–3198. <https://doi.org/10.1116/1.581519>.
- [72] L. Prager, U. Helmstedt, H. Herrnberger, O. Kahle, F. Kita, M. Münch, A. Pender, A. Prager, J.W. Gerlach, M. Stasiak, Photochemical approach to high-barrier films for the encapsulation of flexible laminary electronic devices, *Thin Solid Films* 570 (2014) 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.014>.
- [73] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, N. Schiller, Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3075–3080. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2008.11.089>.
- [74] Y.-J. Zhang, S.-J. Yu, M.-G. Chen, P.-G. Cai, H. Zhou, Impurity induced wrinkling patterns in metal films deposited on soft elastic substrates, *Surface Review and Letters* 24 (2017) 1750034. <https://doi.org/10.1142/S0218625X17500342>.
- [75] M. Lu, S. Huang, S. Chen, Q. Ju, M. Xiao, X. Peng, S. Wang, Y. Meng, Transparent and super-gas-barrier PET film with surface coated by a polyelectrolyte and Borax, *Polymer Journal* 50 (2018) 239–250. <https://doi.org/10.1038/s41428-017-0015-5>.



- [76] J.S. Park, S.H. Yong, Y.J. Choi, H. Chae, Residual stress analysis and control of multilayer flexible moisture barrier films with SiNx and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, *AIP Advances* 8 (2018) 085101. <https://doi.org/10.1063/1.5037953>.
- [77] T. Dunn, *Barrier Resins, Flexible Packaging* (2015) 207-217. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26436-5.00025-4>.
- [78] L. Prager, U. Helmstedt, H. Herrnberger, O. Kahle, F. Kita, M. Münch, A. Pender, A. Prager, J.W. Gerlach, M. Stasiak, Photochemical approach to high-barrier films for the encapsulation of flexible laminary electronic devices, *Thin Solid Films* 570 (2014) 87-95. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2014.09.014>.
- [79] A. Afzal, H.M. Siddiqi, A comprehensive study of the bicontinuous epoxy-silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition, *Polymer* 52 (2011) 1345-1355. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2011.01.046>.
- [80] B. Wang, J.S. Price, N.C. Giebink, Durable broadband ultralow index fluoropolymer antireflection coatings for plastic optics, *Optica* Vol. 4, Issue 2, Str. 239-242. 4 (2017) 239-242. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.4.000239>.
- [81] B.J. Basu, V. Dinesh Kumar, C. Anandan, Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane-silica nanocomposite coating system, *Applied Surface Science* 261 (2012) 807-814. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.08.103>.
- [82] D. Adak, R. Bhattacharyya, H. Saha, P.S. Maiti, Sol-gel processed silica based highly transparent self-cleaning coatings for solar glass covers, *MaterialsToday: proceedings* 33 (2020) 2429-2433. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.01.331>.

### Spis rysunków:

- 1) Schemat możliwości procesu zol-żel.
- 2) Schematy reakcji hydrolizy i kondensacji alkoholów krzemu.
- 3) Schemat kwasowo katalizowanej hydrolizy alkoholu krzemu w obecności wody.
- 4) Schemat zasadowo katalizowanej hydrolizy alkoholu krzemu w obecności wody.
- 5) Schemat reakcji hydrolizy związku o wzorze (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub> [34].
- 6) Zastosowanie materiałów barierowych w produktach codziennego użytku.
- 7) Schemat zakresów wymaganych wartości OTR dla różnych produktów.
- 8) Rysunek 8. Schemat procesu wytwarzania hybrydowych warstw zol-żelowych (tłumaczone z Startek et al. *Optical Materials*, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).
- 9) Schematyczny rysunek komór pomiarowych urządzenia do badania przenikalności tlenu.
- 10) Termogram TG dla podłoża (PET, górny panel) wraz z pierwszą pochodną (dolny panel).

- 11) Zestawienie termogramów TG dla: podłoża (PET, kolor czarny), próbki SiO<sub>2</sub>-PTMS (kolor niebieski) oraz próbki SiO<sub>2</sub>-OTES (kolor czerwony) (górny panel), wraz z zestawieniem ich pierwszej pochodnej (dolny panel).
- 12) Zestawienie widm FTIR próbek z serii pierwszej.
- 13) Zestawienie widm FTIR próbek z serii drugiej [Fig. 1 w **D2**] (tłumaczone z Startek et al. Coatings, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).
- 14) Zestawienie widm Ramana próbek z serii drugiej [Fig. 1 **D3**] (tłumaczone z Startek et al. Optical Materials, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).
- 15) Widma zbiorcze dla próbki (CF)0 z zastosowaniem zmiennej mocy wiązki elektronowej.
- 16) Widma zbiorcze dla próbki (CF)10 z zastosowaniem zmiennej mocy wiązki elektronowej.
- 17) Procentowa zawartość atomowa pierwiastków wyznaczona na podstawie pomiarów XPS w warstwach serii pierwszej.
- 18) Procentowa zawartość atomowa pierwiastków wyznaczona na podstawie pomiarów XPS w warstwach serii drugiej wraz ze stosunkami F:Si oraz F:C [Fig. 5 **D3**] (tłumaczone z Startek et al. Optical Materials, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).
- 19) Obrazy topografii powierzchni z mikroskopu SEM (górny panel) oraz AFM (dolny panel) wybranych (nieopublikowanych) próbek serii I.
- 20) Zestawienie wykresów właściwości optycznych warstw z pierwszej serii (lewa strona) oraz drugiej serii próbek (prawa strona) (tłumaczone z Startek et al. Optical Materials, Elsevier, na podstawie licencji CC BY-NC-ND 4.0, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>).
- 21) Termogram TMA wraz z wykresem pierwszej pochodnej dla folii PET (czystego podłoża).
- 22) Obraz mikroskopowy obciążeń krytycznych dla poszczególnych próbek: A - Lc1 dla próbki (CF)0, B - Lc3 dla próbki (CF)0, C - Lc1 i Lc2 dla próbki (CF)1, D - Lc3 dla próbki (CF)1, E - Lc3 dla próbki (CF)6 oraz F - Lc1 i Lc2 dla próbki (CF)10 [Fig. 3 **D2**] (tłumaczone z Startek et al. Coatings, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).
- 23) Krzywe indentacji dla podłoża PET i próbek z serii drugiej [Fig.5 **D2**] (tłumaczone z Startek et al. Coatings, MDPI, na podstawie licencji CC BY 4.0, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>).

**Spis tabel:**

- 1) Wzory strukturalne związków krzemu wykorzystanych w syntezach.
- 2) Zestawienie najważniejszych pasm występujących w widmach FTIR badanych próbek.
- 3) Zestawienie najważniejszych pasm występujących w widmach Ramana próbek z serii drugiej.
- 4) Zestawienie wartości kąta zwilżania (WCA), swobodnej energii powierzchniowej (SFE), parametrów chropowatości oraz grubości wytworzonych warstw.
- 5) Wartości współczynnika przenikalności tlenu, temperatury zeszklenia, współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz wydłużenia dla próbek z serii drugiej.

## 9. Załączone publikacje

### Publikacja D1

Polymer 195 (2020) 122437



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/polymer>



## Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers

Kamila Startek<sup>a,b,\*</sup>, Jacek Marczak<sup>a</sup>, Anna Lukowiak<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Łukasiewicz Research Network – PORT Polish Center for Technology Development, Stabłowicka 147, 50-066, Wrocław, Poland

<sup>b</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Okólna 2, 50-422, Wrocław, Poland

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Sol-gel  
Organically modified silicate  
Barrier coating  
Oxygen transmission rate (OTR)

### ABSTRACT

In this research work, sol-gel-derived oxygen barrier coatings on elastic substrate were reported. The synthesis process, layers deposition, and characteristic of physical and functional properties of films were presented. Two silica-based hybrid systems were studied where silicon precursors with different carbon chain length (C3 and C8) were used during the sol-gel synthesis. The microscope images showed that the produced coatings were free of defects and had smooth surface with more hydrophobic character than polyethylene terephthalate used as a substrate. The coatings were designed to improve barrier parameters for oxygen transmission through the foil, that was achieved by one-side layer deposition using spin-coating technic. The oxygen transmission rate of the substrate covered with one of the two different coatings examined by manometric method decreased by 35% or 54% of the initial value. Lower oxygen permeability was achieved for the sample containing octyl groups, which showed higher content of carbon atoms on the surface, higher value of water contact angle, and lower roughness parameters.

### 1. Introduction

Silica is one of the most common minerals in the Earth's crust, and over time it has been introduced into engineering [1,2]. The main reactions of the sol-gel process – hydrolysis and condensation chemistry – provide inorganic oxides or hybrid materials using organometallic compounds, alkoxides, metal alkoxides, inorganic oxides or metal salts. The reaction rate (and thus the fabrication time) is limited by precursors reactivity; however, the sol-gel chemistry is still one of the most widely used and studied fields of materials engineering [3]. Due to the possibility of introduction of many different substrates into the sol-gel synthesis and various process conditions, one can obtain different final products in terms of: composition, structures, functionality, and forms [4]. Based on the sol-gel processes, products in form of crystals, ceramics, glass materials, fibers, films, monoliths, and powders can be fabricated at relatively low temperatures [1]. Thanks to the presence of the free hydroxyl groups in silica materials, there is a possibility to modify oxides surface in a relatively simple way to get proper functionality. It is important among others in producing membranes [1,5].

Metal-oxides materials have a high loading capacity for drugs, chemicals or therapeutic molecules. In addition to easy processing [5,6]

and a low cost of production they became difficult to replace for those applications. Furthermore, amorphous silica and silicates are presented as safe substances by the U.S. Food and Drug Administration [7]. According to this data they could be used as oral delivery ingredients in amounts up to 1500 mg per day. Amorphous silica has been widely applied as an additive in cosmetics, food, and drugs [8,9]. Thus, the silica layers can be applied as safe material, especially in packaging of food.

The nanostructured oxides produced via the sol-gel synthesis have many applications. For example, the porous silica-alumina materials are well known in chemistry engineering as good catalyst carriers. For this application, one can modulate the quality and quantity of the free surface area and the pore diameter [10–12] (similar approach can be useful when barrier coatings are considered to be produced). Sol-gel-derived titanium oxides are biocompatible and can be used as a bone tissue restoration material thanks to a porous character which helps in healing and self-repair of the tissues [13,14]. The wide group of oxide-based coatings obtained by the sol-gel process shows various functional properties. They have shown good corrosion protection [15–17] and for non-toxic character they have started replacing conventional polymer anticorrosive coatings. Among functional coatings, there is a group of

\* Corresponding author. Łukasiewicz Research Network – PORT Polish Center for Technology Development, Stabłowicka 147, 50-066, Wrocław, Poland.  
E-mail address: [kamila.startek@port.org.pl](mailto:kamila.startek@port.org.pl) (K. Startek).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122437>

Received 15 January 2020; Received in revised form 27 March 2020; Accepted 30 March 2020

Available online 3 April 2020

0032-3061/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

silica-based films owning hydrophobic, hydrophilic or oleophobic properties in chemical production and they are useful in building industry for facades and concrete protection [18–20]. Titania and silica coatings with good optical and anti-reflective properties are used in optics and solar cells [21,22]. Moreover, the coatings find application in sensing [23] and mechanical protection of different substrates including polymeric [24,25]. Eventually, the sol-gel coatings are investigated in packaging production as barrier coatings with lower oxygen transmission rate [26–28]. In addition to their nontoxic and biodegradable character, they could be also easily deposited using different methods, for example, roll-to-roll, calendar coaters, knife-over-roll, blade coating, dip-coating, spin-coating, and spray coating. That versatility of the deposition methods is a big advantage of those solution-derived materials and provides a kind of benefit of the sol-gel method over other technics used for obtaining layers.

The ceramic coatings, used also to prevent permeation of some gases, are widely deposited by physical vapor deposition (PVD). This method has many advantages, such as low layer thickness and good barrier properties [29], but the main disadvantages are high costs of the process and impossibility of covering bigger substrate area. Therefore, in this article, we propose easier sol-gel method for fabrication of layers on elastic substrate with not so high barrier properties as PVD-based coatings but good enough to be implied as covers for food packaging.

Aluminium oxide barrier coating, with 15  $\mu\text{m}$  thickness deposited on polypropylene (PP) foil via reactive thermal evaporation, decreased the Oxygen Transmission Rate (OTR) value from 2700  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day})$  to around 80  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ . Whereas, metalized PP foil with aluminium decreased its permeability for oxygen to 25  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day})$  [30]. Thin coatings of silicon compounds, which are optically transparent in the visible range, can be also deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [31,32], reactive evaporation, electron-beam evaporation of  $\text{SiO}_2$ , and by sputtering. Among these methods, PECVD allows industrial-scale deposition of high-quality barrier coatings with good homogeneity and good adhesion to the substrate [33]. However, in vapor deposition, getting thick layers on elastic substrates, when the surface of the polymer is not ideally smooth, may result in transfer of defects from a substrate to a coating layer [34]. For that reason, there is a possibility of obtaining layer with holes and defects which effects in lower barrier properties or functionality of the final coating [35,36]. Especially in the case of inorganic barrier layers consisting of dense metal oxides (e.g. alumina) or silica, permeation of gases (including oxygen) occurs through low-size defects like cracks or pinholes in the nanometric and micrometric scale. Those defects are usually generated during the production process of the layers and their further processing [37,38].

For fabrication of good barrier protection using elastic substrate in form of foils, there is a limitation due to temperature resistance of polymers. During the sputtering of metallic films the temperature is relatively high and thus provides destruction or deformation of the polymer substrates due to the differences in thermal stress [39]. By changing the morphology of the amorphous polymer layers, the properties of the given layer and the polymeric substrate can be changed as well. In the case of low temperature sol-gel process, such changes during the manufacturing stage are limited.

In general, the best barrier properties are reached by multilayer structures on elastic substrates [40], which reduced the OTR from 75 to 0.005  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day})$  in comparison to a commercial unmodified polyethylene terephthalate (PET) foil. The ORMOCER coating deposited in a form of multilayer structure on PET foil reduced the permeability of oxygen and water vapor relative to the PET film itself [37]. This solution is recommended rather for use in photovoltaic panels for lamination or encapsulation of devices than for simple covering the packaging foil. However, the fabrication of multistructures are still difficult to be implemented into mass production. Also the thick single layers deposited by vapor technics show lower values of permeability coefficients but the cost of production by those technics are higher than using wet

chemistry methods. For that reason, there is still a good chance in fabrication of a universal product which could show good barrier properties and easiness in deposition on different substrates using sol-gel technic.

Herby, we present sol-gel-derived hybrid coatings on polyethylene terephthalate foil with lower oxygen transmission rate values in comparison to the bare substrate. Presented method of barrier coatings fabrication is low-temperature, relatively low-cost, and in addition brings freedom in the selection of the deposition technic. Due to these features, it could be more useful for covering bigger supports area in shorter time than using vapor methods, what shows a big predominance of this technology.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

The following chemicals were used for syntheses: propyltriethoxysilane (PTES), octyltriethoxysilane (OTES), both from Sigma-Aldrich, and ethyl silicate (ES) from Wacker as silica precursors, deionized water, 96% ethanol, and hydrochloric acid.

### 2.2. Sol preparation

Syntheses have been provided via the sol-gel process by hydrolysis and condensation reactions of silicon-based compounds, which were going simultaneously but with the rate dependent on the pH of the solution. To shift the equilibrium toward hydrolysis, the acid catalyst was used. In these syntheses both inorganic and organic silicon precursors were applied. For fabrication of two different layers, similar synthesis procedure was followed but once the propyltriethoxysilane was used (sample  $\text{SiO}_2\text{-PT}$ ) and in the other case (sample  $\text{SiO}_2\text{-OT}$ ), octyltriethoxysilane replaced PTES. To obtain the sols, PTES (or OTES) was mixed with ethyl silicate, ethanol, and deionized water at appropriate molar ratio. After stirring for 1.5 h at room temperature, the solutions were kept under the vacuum by 3 h to evaporate part of the solvent and later was stored at 60  $^\circ\text{C}$  for two weeks.

### 2.3. Layers fabrication

The barrier layers were deposited on a polyethylene terephthalate foil (Melinex St504 with 175  $\mu\text{m}$  thickness produced by DuPont Teijin Films) as a substrate using spin-coater. Before deposition, the substrates were washed with ethanol and isopropanol using ultrasonic bath and activated by plasma treatment. Two different shapes of substrates were used. Squares with dimensions 2.5 cm  $\times$  2.5 cm were taken for structure and topography determination. For analyses of oxygen permeability, discs with 7 cm diameter were prepared. In the next step, the sol was cooled down to room temperature and the amount of 0.8 mL or 1.5 mL was deposited on square and round substrate, respectively with 3000 rpm rotation speed. After deposition, the samples were conditioned at room temperature for one day and later were dried at higher temperature for 2 weeks. The final coatings reached almost 2  $\mu\text{m}$  thickness.

### 2.4. Methods of layers characterisation

To confirm the presence of characteristic chemical bonds in the organosilicate network, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was provided with the Attenuated Total Reflectance (ATR) diamond attachment using the Bruker FTIR Tensor 27 apparatus. The spectra have been registered in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution using 32 number of scans.

The atomic composition on the coating surface was observed by using the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The spectra during the measurements were collected from 1  $\text{mm}^2$  of the surface in the Ultra



High Vacuum system (Pre-Vac).

The surface morphology was investigated by the Scanning Electron Microscopy (SEM/FIB – FEI HELIOS NANOLAB 450HP). Before imaging, the Pt layers were deposited on the samples surface using vacuum sputtering.

The topography of the layers was analyzed by the Atomic Force Microscopy (AFM) (FastScan, Bruker) working in the air conditions and equipped with the SCM PIT probe, with spring constant  $2.8 \text{ Nm}^{-1}$  and resonant frequency of 75 kHz (length  $225 \text{ }\mu\text{m}$ ). The measurements were performed by PEAKFORCE QNM mode AFM technic. The roughness parameters  $R_a$  and  $R_q$  were evaluated from the surface of  $2.5 \text{ }\mu\text{m}^2$ .  $R_a$  is the arithmetic average deviation of the profile from the mean line and  $R_q$  is the root mean square of the height of the profile on the measuring section.

The wettability and Surface Energy properties were analyzed using the Goniometer OCA 35 (DataPhysics). The values of contact angles (CA) were determined with a water drop volume of  $3 \text{ }\mu\text{L}$ . The presented values are the average of ten single measurements for each sample. The Surface Free Energy (SFE) were calculated using Owens-Wendt method based on contact angles values of two different standard liquids with polar and non-polar character – water and diiodomethane. SFE ( $\gamma_s$ ) of a solid is a sum of a polar and dispersion force components (Eq. (1)). The polar force component ( $\gamma_p$ ) is a sum of hydrogen, acidic/basic and induction interactions, whereas the dispersion force component ( $\gamma_d$ ) defines the strength of intermolecular interactions named London forces.

For SFE calculation by the Owens-Wendt method, the following equations are used:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \right) \quad (2)$$

where:  $\gamma_{SL}$  – SFE on the contact surface between solid and test liquid;  $\gamma_s$  – SFE of solid;  $\gamma_L$  – SFE of test liquid, and equation:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} = \sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2 \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (3)$$

where:  $\theta$  – contact angle between tested surface and standard liquid.

The oxygen permeability tests using a manometric method were provided according to the PN-EN ISO 2556 standard using a device of Remi Plast production. The device includes two chambers between which a tested sample is located. The upper chamber is connected to a system delivering the analytical gas for the measurement allowing to control the gas flow. The bottom chamber is equipped with a seal and a sintered glass disc and is connected with a pressure change sensor. The parameters of the used system are given in the chapter 2.5. During measurements, one side of the barrier (chamber 1) is subjected to the gas flow (oxygen) at a pressure of 1 bar (0.1 MPa) and the pressure change on the opposite side of the barrier (chamber 2) is observed and referred to the quantity of the oxygen migrated from the upper chamber through a barrier foil. The tests have been conducted during 3 h for three samples of each structure.

The density of the fabricated samples and materials were analyzed using the high resolution Helium Pycnometer (AccuPyc II 1340) of Micromeritics production. The measurement medium was high purity helium which penetrated free volumes in the material ensuring high resolution. The measurement chamber, where samples were placed, had the volume of  $3.5 \text{ cm}^3$  with around 80% chamber filling with the sample. During measurements, the measuring cell was automatically purged thirty times before analysis of each sample to ensure the high accuracy of the results. The measurements were provided in room condition at temperature around  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.5. Calculation of oxygen transmission rate (OTR)

The value of oxygen permeability coefficient was calculated on the basis of the pressure change in the measuring chamber 2 at ambient temperature according to the formula (4):

$$OTR = \left( 24 \times \frac{T_0}{T} \times \frac{1}{P_0} \times \frac{1}{dP_{(chambers)}} \times \frac{10^4 \times V}{A} \times \frac{dp}{dt} \right) \times C \quad (4)$$

$$\times d \left[ \frac{\text{cm}^3 \times \text{mm}}{\text{m}^2 \times 24\text{h} \times 0.1\text{MPa}} \right]$$

where:

$T_0$  - 273 K

$T$  - temperature under measurement conditions, (K)

$P_0$  - pressure under standard conditions, (100 000 Pa)

$dP_{(chambers)}$  - pressure difference between chamber 1 (upper) and chamber 2 (bottom) at the beginning of measurement, (Pa)

$V$  - volume of chamber 2 (bottom), ( $10.6664 \text{ cm}^3$ )

$A$  - sample surface – measured active area, ( $23.76 \text{ cm}^2$ )

$C$  - chamber dependent constant value (dimensionless) (1)

$d$  - sample thickness (mm).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Chemical composition using FTIR spectroscopy

The chemical structure of the fabricated layers was analyzed by FTIR using simple ATR method with diamond crystal. The spectra were used to confirm the presence of the functional groups in the fabricated coatings. Fig. 1 shows the FTIR spectra of the two samples,  $\text{SiO}_2$ -PT and  $\text{SiO}_2$ -OT, where silica network was enriched with propyl ( $-\text{C}_3\text{H}_7$ ) or octyl ( $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) groups, respectively. The spectra of both coatings were not substantially different and showed the presence of both carbon chains and silica oxide bridges which built the structure of the fabricated layers. The most important bands observed in the FTIR spectra, assigned to the specific vibrations of the network bonds, are marked in Fig. 1.

The band appearance at the  $944 \text{ cm}^{-1}$  wavenumber corresponded to the stretching vibration of Si–O–C group, which was present in the final coatings structures. There were also seen peaks from deforming vibration of C–H bond of organic chains located in the ranges of  $2957$ – $2924 \text{ cm}^{-1}$  and  $1400$ – $1460 \text{ cm}^{-1}$ . The intensity of these bands were different because of the length of the organic chain structure in the two coatings and for this reason  $\text{SiO}_2$ -OT sample showed more intense bands at that region than  $\text{SiO}_2$ -PT. For both coatings, a band of

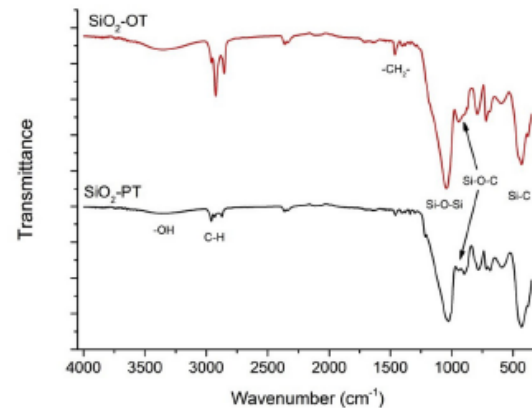


Fig. 1. FTIR spectra of the two obtained coatings,  $\text{SiO}_2$ -PT and  $\text{SiO}_2$ -OT.

symmetric stretching vibration of  $-\text{CH}_3$  group from organic chains (at  $2855\text{ cm}^{-1}$  and  $2872\text{ cm}^{-1}$ ) were observed. One of the strongest band at lower wavenumber range ( $432\text{ cm}^{-1}$ ) indicated the vibration of Si-C bond of organosilanes from organosilica precursors chains which have been built into the silica oxide structure. The other strongest band at around  $1026\text{ cm}^{-1}$  and  $1042\text{ cm}^{-1}$  of wavenumbers corresponded to strong asymmetric stretching vibration of Si-O-Si bond in the silica matrix and indicated that expected silica network has been formed [41–43]. There was also a band corresponding to the Si-OH stretching vibration of terminal silanol groups that occurred centered near  $3400\text{ cm}^{-1}$  [6]. Based on the presence of characteristic bands in the FTIR spectra, we can conclude that organosilicate networks have been formed, which include organic chains of different length derived from organic silicon precursors.

### 3.2. XPS measurements

Atomic composition of the coatings surface was observed by means of photoelectron spectroscopy in the X-ray range. Measurements using this method allow quantitative analysis of the atomic composition of the surface layer. From the obtained XPS spectra, the amounts of individual elements occurring on the surface of the layer were calculated. Percentage of individual elements and the ratios of particular elements in relation to each other are given in Table 1.

The presence and quantity of the atoms of the following elements: C, O, Si, identified on the surface of the obtained layers with the uncertainty of the amounts of particular atoms percentage ranges from 0.07% (Si atoms) to 0.12% (C atoms), allows to see small differences in the samples surface composition. Due to the various structures of the two organic precursors, one can observe differences in the amount of carbon and oxygen atoms. The  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  sample, synthesized with ethyl silicate and propyltriethoxysilane which contained the propyl chain attached to the silicon atom, showed higher amount of oxygen atoms and lower amount of carbon atoms on the surface in comparison to the sample which had octyl chains ( $\text{SiO}_2\text{-OT}$ ). The ratio of C/Si and O/Si for those two samples differ slightly (Table 1) showing this tendency. Higher O/Si ratio in  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  (1.53 in comparison to 1.46 for  $\text{SiO}_2\text{-OT}$ ) could prove that this sample has more -OH groups and/or oxygen bridges on the surface. At the same time, the C/Si ratio is slightly lower (2.71 vs. 2.83 for  $\text{SiO}_2\text{-OT}$ ) although, comparing the length of the functional chains, one might expect much higher carbon content for  $\text{SiO}_2\text{-OT}$ . The C:O:Si atoms ratio in  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  corresponded well to the value of the stoichiometric molar ratios of the precursors and to the composition of the formed silica-based network. The same ratio was not in agreement with the initial composition of the  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  sample showing lower content of C atoms. The result may suggest that longer octyl chains of the  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  sample are mostly directed towards the oxide volume where they are not detected by the XPS technique. The described analysis indicated that precursor selection affects the composition of the layer surface and volume, which give different properties of the coatings as will be discussed hereafter on the example of the surface wettability.

### 3.3. SEM imaging

The sols deposited on properly cleaned polyethylene terephthalate substrate formed adhesive layers. SEM images (Fig. 2) have not shown any damages such as cracks or other possible defects. The flexible

**Table 1**  
The parameters of obtained layers: percentage of each elements on the surface and their ratios (based on XPS analysis).

Sample	Percentage of each elements on surface (%)			Ratios of elements	
	C	O	Si	C/Si	O/Si
$\text{SiO}_2\text{-PT}$	$51.34 \pm 0.12$	$29.04 \pm 0.09$	$18.94 \pm 0.07$	2.71	1.53
$\text{SiO}_2\text{-OT}$	$53.53 \pm 0.12$	$27.58 \pm 0.09$	$18.89 \pm 0.07$	2.83	1.46

coatings of hybrid organic-inorganic network were able to cover effectively the elastic foil.

### 3.4. AFM imaging

The topographies of the samples measured using AFM are presented in Fig. 3 and the results of coatings roughness analysis are presented in Table 2. The coatings had a smooth surface with the roughness values which do not exceed 0.42 nm (being slightly higher for  $\text{SiO}_2\text{-PT}$ ) and are much lower in comparison to the roughness of the substrate, which had 1.39 nm and 1.79 nm of  $R_a$  and  $R_q$  values, respectively.

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited onto glass prisms using pulsed laser deposition shows roughness parameter  $R_q$  below 10 nm [44] where the untreated reference reach  $R_q = 50\text{ nm}$ . Described in our work coatings show very smooth surfaces which could be particularly interesting for optical materials applications.

### 3.5. Wettability properties

The water contact angle (WCA) for the substrate was measured as  $30^\circ$  and for the coating named  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  it reached similar value of  $38^\circ$ . However, for the second coating,  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  with longer organic chains in the structure and higher carbon atoms content on the surface, it reached  $103^\circ$ . With increasing the length of the organic chain, higher hydrophobic properties of the fabricated coating was achieved. Thus, it was shown that the hydrophobic properties of the obtained layers can be designed by using different organic precursors. These results are collected in Table 2.

The Surface Free Energy (SFE) were examined using Owens-Wendt method, where water and diiodomethane were used as two of the standard liquids. For this two liquids, ten values of contact angle were analyzed and mean of these values were used to calculate the SFE. Dispersive and Polar component of the SFE were also calculated to show the influence of the particular component in the total SFE value.

The highest value of the SFE was shown for the untreated polymeric substrate (PET foil), which reach  $31.50\text{ mN/m}$ . It was observed that with the increase of the WCA, the SFE was decreasing and the surface revealed the hydrophobic character. The  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  sample had the lowest SFE reaching  $24.10\text{ mN/m}$ , where the main force component was the dispersive one. It is correlated with the presence of more nonpolar (octyl chain) groups on the coatings surface, which are responsible for dispersive forces. The lower oxygen content, as indicated by the XPS analysis, would also explain the lower polar component. The  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  sample showed similar value of SFE to  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  but, at the same time,  $15^\circ$  lower value of WCA. It was related to the participation of the polar force component in the case of  $\text{SiO}_2\text{-PT}$  where the polar force component plays greater role in the SFE than in the  $\text{SiO}_2\text{-OT}$  sample (see Table 2). The presence of longer alkyl chain in coatings structure effected higher dispersive force component role in the SFE value because of its high nonpolar character [45]. The higher part of the polar force component was related to the lower contact angle value for water (polar substance).

### 3.6. Oxygen permeability and density measurements

The gases transport mechanism through the polymer dense membrane is described most often by a sorption-diffusion theory [46,47] where the concentration and the amount of the gas adsorbed on the polymer surface have influence on the gas migration rate. In this mechanism, the free volume in the polymer matrix affects the sorption and transport of gas molecules [48]. The gas transport mechanism in silica/PET structure is more complex where both diffusion and permeation by defects coexist. But comparing the coating samples between each other shows that the defect-mechanism is the most important. The gas permeation across the oxide layers is determined by concentration of macro- and nano-defects in the film [49]. Also the boundaries between grain-like structures in  $\text{SiO}_2$  materials could affect those defects [50].



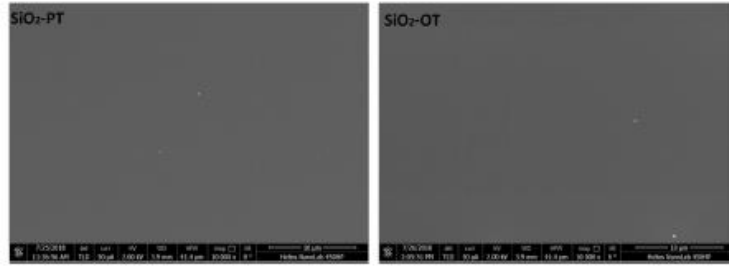


Fig. 2. SEM images of the SiO<sub>2</sub>-PT (left) and SiO<sub>2</sub>-OT (right) samples (with 10 μm scale bar).

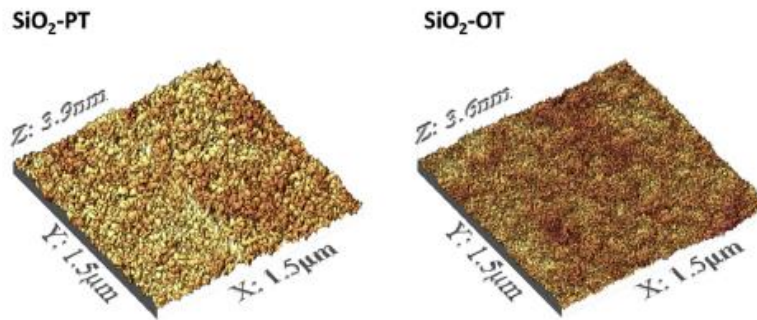


Fig. 3. AFM images of surface topography of the SiO<sub>2</sub>-PT (left) and SiO<sub>2</sub>-OT (right) samples.

Table 2

Values of  $R_a$  and  $R_q$  roughness parameters for investigated samples and wettability parameters and SFE values with dispersive and polar components of obtained layers and PET substrate for comparison.

Sample	WCA (°)	SFE (mN/m)	Dispersive component (mN/m)	Polar component (mN/m)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
SiO <sub>2</sub> -PT	88 ± 0.4	24.28	18.21	6.07	0.32	0.42
SiO <sub>2</sub> -OT	103 ± 0.7	24.10	23.72	0.38	0.26	0.33
PET	80 ± 0.4	31.50	25.25	6.25	1.39	1.79

Therefore, examining the approximate structure of the organic-inorganic layers is reasonable, especially when organic precursors form free volume spaces in the investigated matrices.

After the oxygen permeability measurement and plotting the pressure change graph as a function of time, the value  $dp/dt$  was determined and substituted into the formula (Eq. (4)) given in the chapter 2.5. The values of oxygen permeability coefficients were calculated for the prepared samples and the results are given in Table 3. The oxygen transmission rate for the PET substrate was  $7.90 \pm 2.59 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  and for the tested samples it was lower and has reached the values of  $5.18 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  and  $3.63 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  for SiO<sub>2</sub>-PT and SiO<sub>2</sub>-OT, respectively. Thus the barrier properties of the coatings was shown. The high uncertainty for the substrate could be caused by substrate inhomogeneity or by higher SFE which probably requires longer

measurement time for better stability of the samples during interaction with oxygen to obtain more accurate results. The product technical data sheets for the Melinex ST504 foil gives the value of  $6.0 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  for 150 μm thick foil so, the parameter measured here for 175 μm thick substrate does not vary significantly from that value [51,52].

There are a few parameters that could have allowed to decrease the OTR values. Roughness of the active surface is one of them. When it is high, the specific surface area increases; therefore, higher amount of gas molecules could adsorb on the coatings surface and in the further step diffuse into the bulk. Moreover, when the grains are bigger then, the roughness is higher and the inhomogeneity of the coating appears what affects the permeability of gases due to the defect mechanism of permeation. For the SiO<sub>2</sub>-OT sample, that showed the lowest  $R_a$  and  $R_q$  parameters, the oxygen permeation decreased to 46% of the value

Table 3

The results of oxygen permeability and density of the obtained samples and unmodified polymeric substrate.

Sample	Permeability OTR (cm <sup>3</sup> ·mm/(m <sup>2</sup> ·day))	Percentage gas permeability related to unmodified PET foil	Density (g/cm <sup>3</sup> ) ± SD
SiO <sub>2</sub> -PT	5.18 ± 0.08	65%	1.4057 ± 0.0019
SiO <sub>2</sub> -OT	3.63 ± 0.09	46%	1.4066 ± 0.0027
PET (substrate)	7.98 ± 2.59	100%	1.4004 ± 0.0033
SiO <sub>2</sub> -PT gel	–	–	1.3687 ± 0.0025
SiO <sub>2</sub> -OT gel	–	–	1.2303 ± 0.0014



reported for the rough PET foil, that was also 70% lower value in comparison to the SiO<sub>2</sub>-PT.

As reported by Shahriari et al. [53], for a sol-gel-derived acyclic-silica hybrid composition on polymeric biaxially oriented polypropylene (BOPP), the OTR value decreased to 271 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·day) from 2010 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·day) registered for BOPP itself. Another report showed SiO<sub>2</sub>N<sub>y</sub> oxygen barrier films on polymeric substrate produced by capacitively coupled PECVD at low temperature to improve barrier properties of PET foil [54]. It was clearly shown that the additive coating on PET surface reduced oxygen permeability from 21.8 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·day) to 0.08 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·day). This value of the OTR is suitable for packaging usage although, this method is too expensive to be easily implemented into mass production. Our results proved that the sol-gel synthesis and wet deposition methods could give another possibility for the reduction of oxygen permeability of packaging foils, especially when used on substrates with high OTR parameters (e.g. BOPP and low- or high-density polyethylene).

Densities of the samples were also investigated for the untreated PET foil (substrate) and foils modified with the SiO<sub>2</sub>-PT or SiO<sub>2</sub>-OT coating. Additionally, the residual gels (sols dried after films deposition) named "SiO<sub>2</sub>-PT gel" and "SiO<sub>2</sub>-OT gel" were measured. These samples were treated in the same way and at the same condition of aging and drying as the fabricated layers. The results of the measurements are given in Table 3.

The density of silicon oxide thin films on polymeric substrate for barrier properties has also major influence on gas permeation. The lower density of the coatings results in higher permeation of measured gases [55]. In our work, two of the obtained samples SiO<sub>2</sub>-PT and SiO<sub>2</sub>-OT shown similar density values reached 1.4057 ± 0.0019 g/cm<sup>3</sup> and 1.4066 ± 0.0027 g/cm<sup>3</sup> respectively. Uncoated PET foil (substrate) had 1.4004 ± 0.0033 g/cm<sup>3</sup> density. In general, there is a correlation between the density of the structure and the OTR values of fabricated samples and when the density of the material increases, its oxygen permeability decreases. But here, this correlation is not visibly noticed because the major part of the measured sample density has accounted by the substrate (PET) mass. Nevertheless, there was a significant difference in the density of the SiO<sub>2</sub>-PT and SiO<sub>2</sub>-OT gels as they showed values of 1.3687 ± 0.0025 g/cm<sup>3</sup> and 1.2303 ± 0.0014 g/cm<sup>3</sup>, respectively, which was caused by different alkyl chain in the residue gels and coatings structures (less dense structure with longer chains). For the coatings, this difference in density was not significant or did not play an important role in the gas permeation.

Eventually, not only the density of the layer and its chemical structure but also the appearance of an additional boundary between layers and the substrate affects the permeability of gases because of different solubility of permeated gas in different materials [56,57]. The hydrophobic character of the coating surface and interaction of the organic chains present in the coating have important role in oxygen permeability. Higher WCA of the layer and longer organic chains in the structure decreased the oxygen permeation of the tested barrier coatings.

#### 4. Conclusions

Silica sols based on ethyl silicate and two different organosiloxanes were synthesized at low temperature by the sol-gel method. The organic-inorganic hybrid coatings were deposited on flexible PET substrate. SEM and AFM imaging showed defect-free and very smooth surface of those layers with R<sub>q</sub> and R<sub>a</sub> parameters below 0.5 nm. FTIR and XPS spectra proved the presence of silica network modified with organic chains embedded in the chemical structure. SiO<sub>2</sub>-OT sample with octyl groups demonstrated hydrophobic properties of the surface having the WCA higher than 90°. The oxygen permeability tests and density analysis were performed for the coatings. The results showed better oxygen barrier performance of the obtained samples in comparison to the bare substrate (54% lower OTR value for SiO<sub>2</sub>-OT than for

PET foil). Reported barrier layers properties are enough good for using them on metallic or composite tank for raw materials [58–60]. However, the sol-gel technic and liquid form of the sol give the freedom in choosing the deposition method, increasing the film thickness, and further modification of the layers composition and structure for getting more dense samples, that should allow to decrease significantly the gas permeability. This solution could be important in the industry area of packaging where roll-to-roll methods are the most useful for coatings deposition.

#### CRedit authorship contribution statement

Kamilla Startek: Conceptualization, Investigation, Writing - original draft, Formal analysis. Jacek Marczak: Writing - review & editing. Anna Lukowiak: Supervision, Writing - review & editing.

#### Acknowledgements

The Authors wish to thank: MSc Anna Szczurek and Dr. Justyna Krzak from Mechanical Department Wrocław University of Science and Technology for the cooperation in case of the Oxygen Permeability tests; Dr. Rafał Szukiewicz, Head of Solid State Physics Laboratory from Łukasiewicz Research Network – PORT Polish Center For Technology Development for AFM and XPS measurements. K.S. acknowledges Ministry of Science and Higher Education in Poland for financial support within "Application PhD programme" No. 7/DW/2017/01/1.

#### References

- [1] M.C. Gonçalves, Sol-gel silica nanoparticles in medicine: a natural choice. design, synthesis and products, *Molecules* 23 (2018) 2021, <https://doi.org/10.3390/molecules23082021>.
- [2] M.C. Gonçalves, F. Margarido (Eds.), *Materials for Construction and Civil Engineering*, Springer International Publishing, Cham, 2015, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3>.
- [3] G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaissi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J.C. Knowles, Sol-gel based materials for biomedical applications, *Prog. Mater. Sci.* 77 (2016) 1–79, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>.
- [4] S. Yamabe, S. Okumoto, R. Padmanabhan, Sol-gel reactions: theory, Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng. (2016), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03765-6>.
- [5] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, 1979, <https://doi.org/10.1002/ange.19800920433>.
- [6] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press INC, 1990.
- [7] USFDA, CFR - Code of Federal Regulations Title 21 Food and Drugs- Acetic Acid, 2018.
- [8] M.R. Kasaii, Nanosized particles of silica and its derivatives for applications in various branches of food and nutrition sectors, *J. Nanotechnol.* 2015 (2015) 1–6, <https://doi.org/10.1155/2015/852394>.
- [9] M.-R. Go, S.-H. Bae, H.-J. Kim, J. Yu, S.-J. Choi, Interactions between food additive silica nanoparticles and food matrices, *Front. Microbiol.* 8 (2017) 1013, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01013>.
- [10] Z. Sun, C. Bai, S. Zheng, X. Yang, R.L. Frost, A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 458 (2013) 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.035>.
- [11] H. Van thillo, P. Bodart, C. Lamotte, J. Grootjans, Silica-alumina Catalyst Carriers Preparation, 2002. <https://patents.google.com/patent/US6858170/en23>. (Accessed 14 April 2019). accessed.
- [12] Y.T. Qi, C.H. Zhe, X. Ning, Effect of silica particle size on texture, structure, and catalytic performance of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for glycerol hydrogenolysis, *Russ. J. Phys. Chem. A* 92 (2018) 449–455, <https://doi.org/10.1134/S0036024418030366>.
- [13] F. Bairo, C. Vitale-Brovarone, Bioactive glass and glass-ceramic foam scaffolds for bone tissue restoration, in: *Biomed. Foams. Tissue Eng. Appl.*, Elsevier, 2014, pp. 213–248, <https://doi.org/10.1533/9780857097033.2.213>.
- [14] A.I.M. Greer, T.S. Lim, A.S. Brydone, N. Gadegaard, Mechanical compatibility of sol-gel annealing with titanium for orthopaedic prostheses, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27 (2016) 21, <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5611-3>.
- [15] D. Wang, G.P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Prog. Org. Coating* 64 (2009) 327–338, <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.08.010>.
- [16] S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C.T. Oliveira, T.L. Menezes, J. Z. Ferreira, C.de F. Malfatti, S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C. T. Oliveira, T.L. Menezes, J.Z. Ferreira, C.de F. Malfatti, New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion and wear

- of galvanized steel, *Mater. Res.* 18 (2015) 138–150, <https://doi.org/10.1590/1516-1439.288914>.
- [17] E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: a review, *Surf. Coating. Technol.* 341 (2018) 40–56, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>.
- [18] M.T. Reetz, A. Zonta, J. Sempelkamp, Efficient immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials, *Biotechnol. Bioeng.* 49 (2000) 527–534, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960305\)49:5<527::AID-BITE5>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960305)49:5<527::AID-BITE5>3.0.CO;2-L).
- [19] V.C. Giacomo Moriconi, Francesca Tittarelli, Review of silicone-based hydrophobic treatment and admixtures for concrete, *Indian Concr. J.* 76 (2002) 637–642.
- [20] R.S. Kumar, R. Selvaraj, R. Kumutha, Development of superhydrophobic coatings on concrete surfaces, *Int. J. Sci. Res.* 6 (2017) 363–368.
- [21] M. Medeiros, P. Helene, Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete, *Mater. Struct.* 41 (2007) 59–71, <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9218-5>.
- [22] S. Mukhopadhyay, Y. Pandey, L. Dankers, Anti-reflective coatings for optically transparent substrates, *Pat. Appl. Publ.*, 2010. US 2010/0313950 A1.
- [23] S.A. Shahmirifard, M. Ghaedi, S. Hajati, A new silver (I) ions optical sensor based on nanoporous thin films of sol-gel by rose bengal dye, *Sensor. Actuator. B Chem.* 259 (2018) 20–29, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.030>.
- [24] H. Schmidt, R. Kasemann, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, *New J. Chem.* 18 (1994) 1117–1123.
- [25] N. Le Bail, S. Benayoun, B. Tonny, Mechanical properties of sol-gel coatings on polycarbonate: a review, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 75 (2015) 710–719, <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3781-6>.
- [26] M. Mihelcic, V. Francetic, J. Kovac, A. Šurca Vuk, B. Orel, R. Kunič, D. Peros, Novel sol-gel based selective coatings: from coil absorber coating to high power coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 232–248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.011>.
- [27] C.A. Cozzolino, G. Castelli, S. Trabatttoni, S. Farris, Influence of colloidal silica nanoparticles on pullulan-coated BOPP film, *Food Packag. Shelf Life*. 8 (2016) 50–55, <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.03.003>.
- [28] E. Bossi, F. Tana, C. Punta, A. Cigada, L. De Nardo, Flexible hybrid coatings with efficient antioxidant properties, *Food Packag. Shelf Life* 10 (2016) 106–114, <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.10.002>.
- [29] S. Farris, I. Introzzi, J.M. Fuentes-Aventosa, N. Santo, R. Rocca, L. Piergiorganni, Self-assembled pullulan-silica oxygen barrier hybrid coatings for food packaging applications, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 782–790, <https://doi.org/10.1021/jf204033d>.
- [30] C.P. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland, Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications, *Surf. Coating. Technol.* 241 (2014) 130–137, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.011>.
- [31] G. Czeremuszkin, M. Latrèche, M.R. Wertheimer, A.S. Da Silva Sobrinho, Ultrathin silicon-compound barrier coatings for polymeric packaging materials: an industrial perspective, *Plasma Polym.* 6 (2001) 107–120, <https://doi.org/10.1023/A:1011308919705>.
- [32] C. López-López, M.-F. Menendez, L.A. Menendez, A. Menendez, P. Sánchez, M. D. Alba, E. Sánchez-Cortezón, J.-M. Delgado-Sánchez, Enhancement of dielectric barrier layer properties by sol-gel and PECVD stacks, *Surf. Coating. Technol.* 305 (2016) 36–40, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.085>.
- [33] M.R. Martins, L. Polytechnique, É. Küttel, O.M. Wertheimer, Transparent gas barrier coatings produced by dual-frequency PECVD, 36th Annu. Tech. Conf. Proc. Soc. Vac. Coaters. (1993) 445–449.
- [34] A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, J.E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer, Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 3190–3198, <https://doi.org/10.1116/1.581519>.
- [35] M. Čekada, P. Panjan, D. Kek-Merl, M. Panjan, G. Kapun, SEM study of defects in PVD hard coatings, *Vacuum* 82 (2007) 252–256, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.07.005>.
- [36] F.M. Mwema, O.P. Oladipo, S.A. Akinlabi, E.T. Akinlabi, Properties of physically deposited thin aluminium film coatings: a review, *J. Alloys Compd.* 747 (2018) 306–323, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.006>.
- [37] L. Prager, U. Helmstedt, H. Herberberger, O. Kahle, F. Kita, M. Münch, A. Pender, A. Prager, J.W. Gerlach, M. Stasiak, Photochemical approach to high-barrier films for the encapsulation of flexible laminary electronic devices, *Thin Solid Films* 570 (2014) 87–95, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.014>.
- [38] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, N. Schiller, Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3075–3080, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.089>.
- [39] Y.-J. Zhang, S.-J. Yu, M.-G. Chen, P.-G. Cai, H. Zhou, Impurity induced wrinkling patterns in metal films deposited on soft elastic substrates, *Surf. Rev. Lett.* 24 (2017) 1750034, <https://doi.org/10.1142/S0218625X17500342>.
- [40] M. Lu, S. Huang, S. Chen, Q. Ju, M. Xiao, X. Peng, S. Wang, Y. Meng, Transparent and super-gas-barrier PET film with surface coated by a polyelectrolyte and Borax, *Polym. J.* 50 (2018) 239–250, <https://doi.org/10.1038/s41428-017-0015-5>.
- [41] W.-H. Liao, S.-T. Hsiao, Y.-F. Wu, S.-J. Zeng, S.-M. Li, Y.-S. Wang, C.-C.M. Ma, Effect of silane-functionalized TiO<sub>2</sub> on the optical properties and moisture barrier of silicone resin nanocomposites, *RSC Adv.* 4 (2014) 38614–38622, <https://doi.org/10.1039/C4RA04477K>.
- [42] G. Choudalakis, A.D. Gotsis, Free volume and mass transport in polymer nanocomposites, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 17 (2012) 132–140, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.01.004>.
- [43] B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS, *J. Non-Cryst. Solids* 272 (2000) 119–126, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00231-3).
- [44] H. Korhonen, A. Syväluoto, J.T.T. Leskinen, R. Lappalainen, Optically transparent and durable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for harsh environments by ultra short pulsed laser deposition, *Optic Laser. Technol.* 98 (2018) 373–384, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.050>.
- [45] X. Wang, H. Zhao, Y. Cao, Y. Su, H. Hui, J. Shen, Surface free energy and microstructure dependent environmental stability of sol-gel SiO<sub>2</sub> antireflective coatings: effect of combined vapor phase surface treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 555 (2019) 124–131, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.056>.
- [46] A. Javid, Membranes for solubility-based gas separation applications, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 219–226, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.07.010>.
- [47] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1–21, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-1).
- [48] B. Flaconeche, J. Martin, M.H. Klopffer, Transport properties of gases in polymers: experimental methods, oil gas sci, *Technol.* 56 (2001) 245–259, <https://doi.org/10.2516/ogst.2001022>.
- [49] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Groveron, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO<sub>2</sub>/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 75–88, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00178-3).
- [50] A.G. Eriat, R.J. Spontak, R.P. Clarke, T.C. Robinson, P.D. Haaland, Y. Tropsha, N. G. Harvey, E.A. Vogler, SiO<sub>2</sub> gas barrier coatings on polymer substrates: morphology and gas transport considerations, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 29, <https://doi.org/10.1021/JP990737E>.
- [51] <https://www.google.com/url?sa=t&rcrt=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwiV6ubelRoAhVvk4sGHVtXDrEQFjAAegQIBhAB&url=https://www.dupontteijinfilms.com%2Fwpcontent%2Fuploads%2F2017%2F01%2FOxygenAndWalterVapourBarrierPropertiesofFlexPackFilms.pdf&u sg=AOvVaw3P3aLoFuMUGC-Mh8wumRa, 2001>.
- [52] MELINEX® ST504 Product Description, Datasheet, 2016.
- [53] L. Shahriari, M. Mohseni, H. Yahyaee, The effect of cross-linking density on water vapor and oxygen permeability of hybrid UV cured nano coatings, *Prog. Org. Coating* 134 (2019) 66–77, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.068>.
- [54] M. Shahpanah, S. Mehrabian, M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, Improving the oxygen barrier properties of PET polymer by radio frequency plasma-polymerized SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> thin film, *Surf. Coating. Technol.* 358 (2019) 91–97, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.023>.
- [55] Y. Letetier, Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 1–55, [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(02\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(02)00002-6).
- [56] V. Siracusa, Food packaging permeability behaviour: a report, *Int. J. Polym. Sci.* 2012 (2012) 1–11, <https://doi.org/10.1155/2012/302029>.
- [57] J.G. Sebranek, T.A. Houser, Modified atmosphere packaging, *Adv. Technol. Meat Process* (2017) 615–646, <https://doi.org/10.1201/9781315152752>, second ed.
- [58] C. Habel, M. Schöttle, M. Daab, N.J. Eichstaedt, D. Wagner, H. Balkhshi, S. Agarwal, M.A. Horn, J. Breu, High-Barrier, Biodegradable food packaging, *Macromol. Mater. Eng.* 303 (2018) 1800333, <https://doi.org/10.1002/mame.201800333>.
- [59] S. Amberg Schwab, Functional barrier coatings on the basis of hybrid polymers, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 1–21, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_72-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_72-1).
- [60] J. Gastorek, A. Szczurek, B. Babiarczuk, J. Kaleta, W. Jones, J. Krzak, Functionalizable sol-gel silica coatings for corrosion mitigation, *Materials* 11 (2018) 197, <https://doi.org/10.3390/ma11020197>.



Article

# Structural and Functional Properties of Fluorinated Silica Hybrid Barrier Layers on Flexible Polymeric Foil

Kamila Startek <sup>1,2,\*</sup>, Anna Szczurek <sup>3</sup>, Thi Ngoc Lam Tran <sup>4</sup>, Justyna Krzak <sup>3</sup>, Alicja Bachmatiuk <sup>1</sup> and Anna Lukowiak <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Lukaszewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development, Stablowicka 147, 50-066 Wrocław, Poland; alicja.bachmatiuk@port.lukasiewicz.gov.pl

<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Okolna 2, 50-422 Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Department of Mechanics, Materials and Biomedical Engineering, Wrocław University of Science and Technology, Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, Poland; anna.szczurek@pwr.edu.pl (A.S.); justyna.krzak@pwr.edu.pl (J.K.)

<sup>4</sup> IFN-CNR CSMFO Lab. and FBK Photonics Unit, Via alla Cascata 56/C Povo, 38100 Trento, Italy; lam.tran@ifn.cnr.it

\* Correspondence: Kamila.Startek@port.lukasiewicz.gov.pl (K.S.); A.Lukowiak@intibs.pl (A.L.)



Citation: Startek, K.; Szczurek, A.; Tran, T.N.L.; Krzak, J.; Bachmatiuk, A.; Lukowiak, A. Structural and Functional Properties of Fluorinated Silica Hybrid Barrier Layers on Flexible Polymeric Foil. *Coatings* 2021, 11, 573. <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>

Academic Editor: Ioannis Karapanagiotis

Received: 15 April 2021

Accepted: 11 May 2021

Published: 14 May 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** The reported work was focused on sol–gel-derived organically modified and fluorinated silica coatings deposited on elastic polymeric foil. The structure and topography of the coatings were tested by infrared spectroscopy and microscopic studies. The functional properties were determined using thermal analysis, surface analysis, and oxygen permeability tests. The barrier feature of the investigated materials against oxygen was correlated with the properties of the coatings. The hybrid (organic–inorganic) structure of the coatings was proven, demonstrating the presence of a silica network modified with alkyl and fluoroalkyl groups since precursors with the isooctyl group or different lengths of the fluoroalkyl chains were used for the syntheses. The coatings were free of defects and had a smooth surface except for the sample containing the longest fluoroalkyl chain (perfluorododecyl group), which showed a wrinkle-like surface. The hydrophobic character of the coatings increased, whereas the oxygen permeation coefficient values decreased (reaching a fourfold lower coefficient in comparison to the bare substrate) with a higher content of the fluorinated carbon atoms in the structure. The results were enriched by the information from the thermomechanical analysis as well as nanoindentation and scratch tests giving values of the glass transition temperature, thermal expansion coefficient, coatings adhesion, and hardness of the investigated systems.

**Keywords:** sol–gel; fluorinated coating; polyethylene terephthalate; flexible; hydrophobic; oxygen permeability

## 1. Introduction

Materials based on polymers are most commonly used in the packaging industry due to their excellent physical, chemical, and mechanical properties. They have relatively low costs of production which is also quite easy and a highly efficient process [1]. It is difficult to imagine the world without using plastic materials. Polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVC), and polystyrene (PS) are the main plastics used in packaging, which account for 90% of all plastics used in the production of packaging materials [2].

The Industry of Polymers classified materials into two groups depending on their flexibility properties. The first group is determined by rigid polymeric materials (cans, tanks, bottles, or containers) whose shape does not change during usage and which can be reused for a long time. They usually have higher impact strength, better barrier properties as well as better mechanical and chemical resistance. The second class of plastic materials used in packaging is flexible materials, which require less polymer and less energy for

their production because of their lower weight. Using flexible polymeric foil, the product package can be formed at any shape and it can be printed at the same time. Despite the advantages, flexible plastic packaging has lower barrier properties than rigid materials [2]. Their properties are usually improved by using additives during fabrication processes or by covering with functional layers. For example, antimicrobial properties are improved by using silver nanoparticles [3], titanium dioxide, and zinc oxide [4]. Application of the coatings in packaging materials became an attractive and effective way to improve the functional properties of packaging polymers [5].

Barrier properties against oxygen permeation play a significant role in packaging materials. On the one hand, some products (fresh fruits or vegetables) need the presence of oxygen, but on the other hand, there are many dry products with a long shelf-life, which require non-oxygen storage conditions. Those products in the oxygen atmosphere lose aromas and oily substances and their degradation processes occur [6].

Two mechanisms are responsible for gas transport through the barrier layer: the diffusion flow in the volume of the material (material property) and the flow through the layer defects (microstructure features: inhomogeneity, holes, microchannels, microcracks, and grain boundaries). The diffusion mechanism consists of several stages: absorption of the penetrating agent on the surface of the barrier layer, penetration into the layer, diffusion through its volume, and desorption to the opposite barrier surface. Consequently, the permeability of the external factor is a function dependent on: particle size, molar mass, and physical and chemical interaction with the barrier [7]. The greatest role in gas transfer through the polymer is played by free spaces, places in the amorphous network of the polymer where the molecules are far apart enough to create the free spaces between the polymer chains [8,9]. The permeability of the gases through the polymer structure also depends on the degree of crystallinity (morphology), where the higher content of crystal regions in the polymer structure reduces the gas permeation [10]. The barrier properties of the functional coatings also depend on the chemical composition of the layer and the ratio of the organic to the inorganic part. The coating should be smooth, tightly packed in its volume, and have an adequate surface energy [11].

In paper packaging, the pure polymeric foils (e.g., PE or PET) are bonded with cellulosic forms and with aluminum foils to improve barrier properties [12]. As the best oxygen barrier materials, glass and tinplate were found, the latter one replaced by aluminum in can production. Due to the weight reduction in these packages and the cost of their production, multi-layer packages have been used, where the barrier layer is an aluminum foil. Unfortunately, such multi-layer structures are problematic in the recycling process [13–15].

The application of nanostructures might be an effective way to improve the barrier properties of the coatings [16]. The nanocomposite coatings for packaging application are still mainly at the laboratory scale, but there are some products available in the market, for example, Nano-Seal trade name, which is dedicated to food packaging [17]. The SAES Coated Films [18] offer oxygen barrier nano-coatings which have been tested for fresh food storage in combination with a modified atmosphere [19].

The sol-gel technology and its capabilities in the nanoscale arrangement can give an important contribution in improving the barrier properties of packaging polymeric foils [20]. The sol-gel chemistry is widely used in various coating technologies because it is cheap, efficient, comprehensive, and does not require expensive equipment. In this process, the amorphous form of coatings might be obtained, for which the structural analysis is relatively difficult [21]. Nevertheless, to understand the influence of the polymer structure on the functional properties, wide experimental investigations and in-depth analysis of the results are required.

The surface energy of the coating and its wettability not only ensure hydrophilic/hydrophobic surface, but also affect gases and vapor permeation. Modification of these parameters can be obtained by the introduction of fluorine atoms to the final chemical structure of the layer [22]. Fluorinated silicon compounds are known to be used for functionalized coat-

ing fabrication but they are mainly applied at steel substrates for corrosion protection [23]. Other types of fluoroalkyl-modified resins are used on anti-fouling [24] and anti-icing surfaces [25], where the superhydrophobic properties of the coatings are crucial [26]. Fluorinated structures work well for these applications, especially when nanocomposite materials are prepared [27] or the surface of the coating is additionally textured with a laser [28]. However, for most of the mentioned applications, the final coatings are rather rigid, thick, and applied on non-flexible substrates. Therefore, the adaptation of the properties of the sol-gel coatings deposited on flexible substrates using fluoroalkyl silanes is an interesting topic in terms of characterizing these structures, including the verification of their gas barrier properties for possible packaging applications.

The fabrication and characterization of sol-gel-derived fluorinated silica coatings are presented in this work. By using organically modified silanes with different lengths of fluoroalkyl chains, the sols were synthesized and the series of coatings were deposited on polyethylene terephthalate foil. The structure, morphology, topography, and functional properties, such as wettability, roughness, adhesion, hardness, and oxygen permeability, were tested and discussed.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

The following chemicals were used for syntheses: isooctyltriethoxysilane (IOTES) and perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES) from Merck KGaA, Darmstadt, Germany, trifluoropropyltrimethoxysilane (TFPTMS) from TCI, Tokyo, Japan, perfluorododecyltriethoxysilane (PFDDTES) from Apollo Scientific, Stockport, UK, ethyl silicate (ES) from Wacker Chemie AG, Munich, Germany, deionized water, 96% ethanol and hydrochloric acid from Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Poland.

### 2.2. Sol Preparation

Syntheses were carried out via the sol-gel process by hydrolysis and condensation reactions of silicon-based compounds in acidic conditions. For all layers' synthesis, ethyl silicate and isooctyltriethoxysilane were the main silica precursors and the sample prepared with these two compounds was marked as (CF)0 (0 = no fluorine substituted carbon atoms). For three other samples, the difference was in a third precursor added during the reaction step, which had various fluorinated alkyl chains: trifluoropropyltrimethoxysilane (sample (CF)1, one fluorinated carbon in the alkyl chain,  $-\text{CF}_3$ ), perfluorooctyltriethoxysilane (sample (CF)6, six fluorinated carbons in the alkyl chain,  $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ ), and perfluorododecyltriethoxysilane (sample (CF)10, ten fluorinated carbons in the alkyl chain,  $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ ). The used precursors and their molecular structures are collected in Table S1 in the Supplementary Materials. To obtain the sols, precursors at appropriate molar ratios (ES:IOTES:fluorinated silicate = 2:1:1) were mixed with ethanol and deionized water. After stirring for 1.5 h at room temperature, the solutions were kept under vacuum for 3 h to evaporate part of the solvent, and later they were stored in open containers at 60 °C for 16 h before the deposition process. The synthesis of the (CF)10 sample was carried out at an inert (argon) atmosphere in a glove-box because of the high sensitivity of PFDDTES to the humid air.

### 2.3. Layer Fabrication

The hybrid (organic-inorganic) layers were deposited using the spin-coating method on a polyethylene terephthalate foil (Melinex St504 with 175  $\mu\text{m}$  thickness, DuPont Teijin Films, Luxembourg City, Luxembourg) as a substrate. The substrates were cleaned with ethanol and isopropanol using an ultrasonic bath and activated by plasma treatment before the deposition process.

Different shapes and sizes of substrates were used. Squares with dimensions 2.5 cm  $\times$  2.5 cm were taken for most of the measurements. Samples in the form of narrow rectangles (4 mm  $\times$  10 mm) were cut for thermomechanical analysis. For analyses of oxygen permeability,



discs with 7 cm diameter were taken. The sols were deposited on the substrates with 8000 rpm rotation speed. After deposition, the samples were conditioned at room temperature for one day and later were dried at 60 °C. A schematic diagram of the preparation and testing of the fabricated coatings is shown in Figure S1 in the Supplementary Materials.

#### 2.4. Methods of Layer Characterization

To confirm the presence of characteristic chemical bonds in the organosilicate network, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) analysis was provided with the Attenuated Total Reflectance (ATR) diamond attachment using the Bruker FTIR Tensor 27 apparatus (Billerica, MA, USA). The spectra have been registered in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution using 32 scans.

The thickness of the coating was estimated using the Bruker DektakXT stylus profilometer (Billerica, MA, USA) with 3 mg force and 12.5  $\mu\text{m}$  needle with the profile measurement length of 1300  $\mu\text{m}$  which includes the level of the coating and the level of the substrate. The thickness of the coating was determined from the difference of those two levels with the precision of measurement in vertical position around 1 nm (given by producer). The result is the mean of three single measurements.

The surface morphology and layer composition were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM/FIB—FEI Helios Nanolab 450HP, Nanolab Technologies Inc., Milpitas, CA, USA). Before imaging, the amorphous carbon layers with thickness around 20 nm were deposited on the samples' surface using a vacuum sputtering device (Leica EM ACE600, Wetzlar, Germany). The samples were imaged with a magnification of 5000 $\times$  and a beam with energy of 5 kV. The view of the sample surface was received by a Back-scattered Electron Detector (BSE, Nanolab Technologies Inc., Milpitas, CA, USA) and transformed into final images.

The topography of the coatings was analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM) (FastScan, Bruker, Billerica, MA, USA) equipped with the SCM PIT probe, with spring constant 2.8  $\text{Nm}^{-1}$  and resonant frequency of 75 kHz (length 225  $\mu\text{m}$ ). The roughness parameters  $R_a$  and  $R_q$  were calculated from the surface of 100  $\mu\text{m}^2$ .  $R_a$  is the arithmetic average deviation of the profile from the mean line and  $R_q$  is the root mean square of the height of the profile on the measuring section.

The thermal properties were analyzed using Thermomechanical Analysis (TMA) (TMA/SDTA1, Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) to determine the glass transition temperature ( $T_g$ ), expansion coefficient, and elongation of the samples measured using film elongation mode in a temperature range from 25 °C to 180 °C with a heating rate 2.5 K/min and 0.1 N force. For the TMA measurements, samples were placed in a holder dedicated for foils in the stretching mode. The deformation of samples under the influence of increasing temperature was recorded in a graphical form. From the graphs, the sample elongation  $T_g$  and expansion coefficient were determined.

The surface energy and wettability properties were tested using the Goniometer OCA 35 (DataPhysics, Filderstadt, Germany). The values of contact angles were measured with a water drop volume of 3  $\mu\text{L}$  (water contact angle, WCA). The presented values are the average of ten single measurements for each sample. The Surface Free Energy (SFE) was calculated using the Owens–Wendt method based on contact angle values of two different standard liquids with polar and non-polar character—water and diiodomethane. The method is suitable for polymers and is based on polar and dispersive force components [29].

The oxygen permeability tests were performed according to the PN-EN ISO 2556 standard using a device of Remi-Plast (Czerwonak, Poland) production. The test is based on a manometric method, consisting of subjecting one side of the barrier (chamber 1) to the gas (oxygen) at a pressure of 1 bar (0.1 MPa) and observation of the pressure change on the opposite side of the barrier, which is under negative pressure (chamber 2). The tests were conducted during 3 h exposition for each sample. The details on the calculation of Oxygen Transmission Rate (OTR) were given elsewhere [30]. The formula used for calculations is presented in Equation S1 (Supplementary Materials). Taking into account the samples'

thickness, the oxygen permeation coefficient could be estimated by multiplying the OTR and the thickness values.

The scratch tests were performed with a scratch tester equipped with an integrated optical microscope and hi-resolution camera (CSM instruments, Peseux, Switzerland) and using diamond Rockwell indenter with a radius of 200  $\mu\text{m}$ . Examination was carried out according to the EN-1071-3 standard. The scratch of 15 mm length was made in progressive mode with load range of 0.03–15 N and loading rate of 10 mN/min. All pictures documenting samples' surfaces immediately after the scratch test were received using the integrated optical microscope with Olympus objective lens with 20 $\times$  magnification. The measurements were carried out for 3 samples of the same material, in 2 repetitions for each one.

The nanoindentation tests were performed with a nanoindentation tester (NHT<sup>2</sup>, CSM instruments, Peseux, Switzerland). For each material, 3 samples were measured and 12 measurements were performed for each sample (6 in two different areas of the sample). The measurements were carried out using a three-sided pyramid Berkovich tip. The maximum load was set as 0.10 mN and the loading and unloading rate was equal to 0.80 mN/min. The stabilization pause at maximum load was 10 s. The calculations were performed according to Martens hardness protocol. For the presented results, the outliers and values from an incorrect course of loading and un-loading curves were rejected; however, it was not more than 3 values per sample.

### 3. Results

#### 3.1. Chemical Composition (FTIR Spectroscopy)

The chemical structure of the fabricated layers was analyzed by FTIR spectroscopy (Figure 1 shows spectra in the range of 400–1800  $\text{cm}^{-1}$  and the whole range graphs with the spectra of the substrate are included in the Supplementary Materials, Figure S2). The significant bands assigned to the specific vibrations of the network bonds are collected in Table 1 and listed here after.

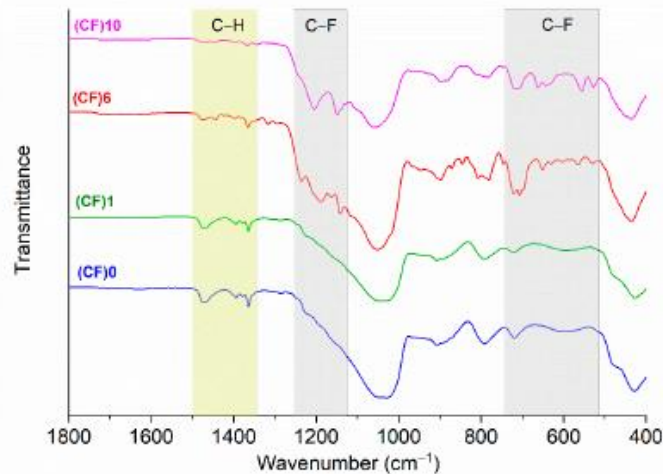


Figure 1. FTIR spectra of all coatings deposited on PET foil.

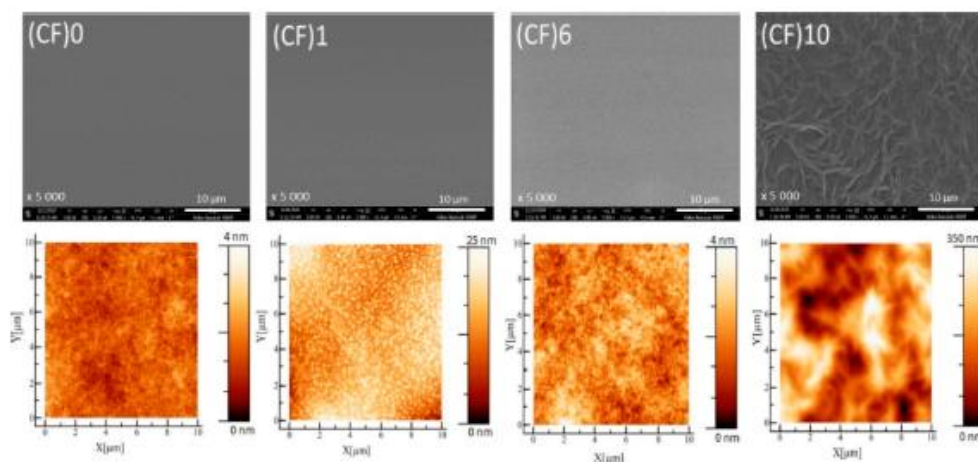
**Table 1.** Main bands or band range with corresponding bond vibration in FTIR spectra.

Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bonds and Vibrations
400–490	Si–O–Si rocking
520–730	$-\text{CF}_2$ , $-\text{CF}_3$ rocking $-\text{CF}_2$ wagging
800; 980–1200	Si–O–Si stretching
900	Si–O $^-$ stretching
1120–1250	C–F stretching
1350–1490	C–H stretching C–H bending
2850–2980	C–H stretching
3400	Si–OH stretching

The strongest complex band in the range of 980–1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponded to the asymmetric stretching vibration of Si–O–Si bonds in the silica matrix and indicated that the expected silica network has been formed. Other absorption bands assigned to vibrational modes of the Si–O–Si bonds were present around 430  $\text{cm}^{-1}$  [31–33] and 800  $\text{cm}^{-1}$  (rocking and symmetric stretching vibrations, respectively) [34,35]. The band at 900  $\text{cm}^{-1}$  indicated the Si–O $^-$  stretching mode [36,37]. The broad band characteristic for the Si–OH stretching vibration of the terminal silanol groups and other hydroxyl groups was centered near 3400  $\text{cm}^{-1}$  [38]. The bands of medium intensity located in the range of 2980–2850  $\text{cm}^{-1}$  were related to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of C–H bonds in  $-\text{CH}_2$  and  $-\text{CH}_3$  groups. The bending vibrations of C–H bonds were also present at 1350–1490  $\text{cm}^{-1}$  [39,40]. The absorption seen for (CF)6 and (CF)10 in the range of 1100–1250  $\text{cm}^{-1}$  was the characteristic bands of the C–F stretching vibrations in  $-\text{CF}_2$  and  $-\text{CF}_3$  groups. Moreover, the existence of C–F bonds was also observed in the range of 520–730  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the rocking and wagging modes [41–43].

### 3.2. Microscopy Imaging

The sols deposited on cleaned substrates formed adhesive layers. The coatings of the hybrid organic–inorganic network effectively covered the elastic foil. SEM images (Figure 2) showed continuous layers without damages such as cracks or other possible defects. While the (CF)0, (CF)1, and (CF)6 samples exhibited homogeneous and smooth surface topology, the (CF)10 SEM image revealed a wrinkle-like structure of this coating.

**Figure 2.** Samples' topography imaged using SEM (top) and 2D AFM with the height scale (bottom).



The topographies of the samples measured with AFM are presented in the bottom panel of Figure 2, and the coatings' roughness analysis in comparison to the PET foil (substrate) is presented in Table 2. Three samples showed relatively low roughness parameters in the range of 0.4 nm to 5.5 nm, and the fourth one, (CF)10, reached much higher parameters with 78.3 nm and 63.1 nm of  $R_a$  and  $R_q$ , respectively. The lowest roughness of 0.4 nm was obtained for the (CF)6 sample and it was comparable to (CF)0 (a reference sample not modified by fluoroalkyl chains) with the  $R_a$  parameter equal to 0.9 nm. The same parameter for (CF)1 had a higher value equal to 5.5 nm. Table 2 also collects the thickness of all investigated materials as determined from the profilometer measurements. One may note that the samples had a similar thickness equal to 1.50  $\mu\text{m}$ . Only the (CF)6 sample showed a greater thickness than the others, which was 1.70  $\mu\text{m}$ .

**Table 2.** Values of roughness ( $R_a$  and  $R_q$ ) and wettability (water contact angle, WCA) parameters, surface free energy (SFE), and thickness of obtained layers and PET substrate for comparison.

Sample	WCA ( $^\circ$ )	SFE (mN/m)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
PET	80 $\pm$ 0.5	31.50 $\pm$ 0.86	1.4	1.8	175
(CF)0	103 $\pm$ 0.6	26.71 $\pm$ 0.95	0.9	0.7	1.50 $\pm$ 0.06
(CF)1	102 $\pm$ 0.5	23.25 $\pm$ 0.76	5.5	4.3	1.50 $\pm$ 0.03
(CF)6	108 $\pm$ 0.6	10.81 $\pm$ 0.77	0.4	0.5	1.70 $\pm$ 0.04
(CF)10	113 $\pm$ 0.9	10.78 $\pm$ 0.69	78.3	63.1	1.50 $\pm$ 0.04

### 3.3. Wettability and Surface Energy Properties

The water contact angle measurements performed for the samples showed that all fabricated samples had hydrophobic character (Table 2). The measured WCA value for the substrate was 80 $^\circ$ , while for the reference coating named (CF)0 it reached 103 $^\circ$ . A similar value was obtained for (CF)1—a sample with short organic chains and one fluorine-containing carbon in the structure. With increasing the length of the fluoroalkyl chain, higher hydrophobic properties of the samples were achieved, reaching the WCA equal to 108 $^\circ$  and 113 $^\circ$  for (CF)6 and (CF)10, respectively.

The highest value of the SFE was shown for the untreated polymeric substrate (PET foil), reaching 31.50 mN/m. With the increase in the WCA, the SFE decreased and the surface revealed the hydrophobic character. The (CF)10 sample had the lowest SFE equal to 10.78 mN/m. It is correlated with the presence of the longest nonpolar (fluoroalkyl chain) groups on the coating's surface. The (CF)6 sample showed a similar value of SFE to (CF)10 but, at the same time, its WCA value was 5 degrees lower than for (CF)10.

### 3.4. TMA Results

The permeation of polymeric materials depends on a few factors affecting gas diffusion, and one of those is glass transition temperature. There is a correlation between the glass transition temperature and the free volume in the polymer structure. In the inorganic silicate polymers, the fraction of the free volume increases with the decreasing  $T_g$  [44–46]. Assuming that the substrate is 175  $\mu\text{m}$  thick and the layer has a thickness of 2  $\mu\text{m}$ , the layer constitutes about 1% of the modified system. Despite the small contribution of the coating, the samples showed slight changes in the temperature of the phase transitions. Table 3 collects the glass transition temperature ( $T_g$ ) with expansion coefficient and elongation in specific temperature ranges. For all coated samples, the glass transition temperature was higher than in the case of bare PET foil. The highest value (86.8  $^\circ\text{C}$ ) was recorded for the (CF)6 sample. All coatings showed a significant decrease in the coefficient of thermal expansion, with the lowest value obtained for (CF)1 (31 ppm/K vs. 115 ppm/K for PET). The last determined parameter of the foil, i.e., elongation in the selected temperature range, did not change when PET was covered with the (CF)6 layer but decreased twice (or more) for three other coatings.

**Table 3.** Values of glass transition temperature, thermal expansion coefficient, elongation, and oxygen transmission rate for PET foil and PET covered by layers.

Sample	Glass Transition Temperature, $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mean Coefficient of Thermal Expansion 30–80 $^{\circ}\text{C}$ (ppm/K)	Elongation 30–140 $^{\circ}\text{C}$ (%)	Oxygen Permeability Coefficient ( $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ )
PET	$73.72 \pm 1.52$	$115.34 \pm 1.23$	$1.71 \pm 0.09$	$8.48 \pm 0.48$
(CF)0	$83.55 \pm 1.33$	$41.79 \pm 2.45$	$0.94 \pm 0.04$	$5.92 \pm 0.70$
(CF)1	$84.7 \pm 0.84$	$31.48 \pm 1.34$	$0.81 \pm 0.03$	$6.80 \pm 0.80$
(CF)6	$86.82 \pm 1.06$	$45.72 \pm 3.50$	$1.72 \pm 0.08$	$4.26 \pm 0.90$
(CF)10	$84.14 \pm 1.51$	$51.64 \pm 2.38$	$1.02 \pm 0.27$	$2.05 \pm 0.01$

### 3.5. Oxygen Permeability

In the oxygen permeability tests, variation in the pressure in a chamber covered by the tested samples was registered. The dependence  $dp/dt$  allowed us to determine the value of the oxygen transmission rate for the samples. The oxygen permeability coefficients were calculated and those results are given in Table 3. The oxygen permeability coefficient for the PET substrate was  $8.48 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  and it decreased for all the tested samples, reaching the lowest value of  $2.05 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  for (CF)10.

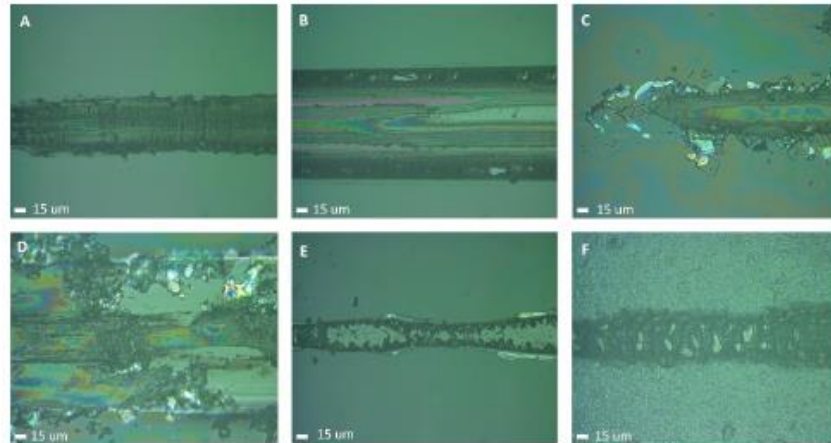
### 3.6. Adhesion and Scratch Resistance

The adhesion and scratch resistance were determined by the scratch test. The critical loads were distinguished as Lc1—first decohesion of coating, Lc2—first adhesive failure in the form of chipping, and Lc3—coating detachment in the middle of the scratch track. Not all types of critical loads were observed for every coating. Some types of coating destruction were observed from the beginning of the scratch track. The values of subsequent critical loads for different materials are presented in Table 4, and forms of coating destruction for individual critical loads are presented in Figure 3.

**Table 4.** Values of critical loads determined by scratch test.

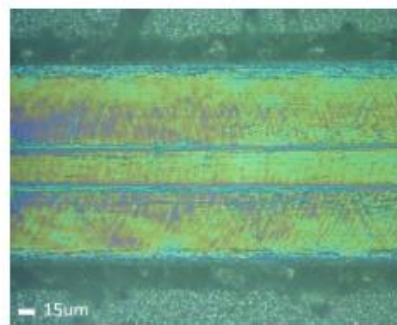
Sample	Lc1		Lc2		Lc3	
	Mean Value (N)	Standard Error (N)	Mean Value (N)	Standard Error (N)	Mean Value (N)	Standard Error (N)
(CF)0	observed from the beginning of the scratch track		does not occur		1.58	0.09
(CF)1	0.12	0.06	0.17	0.09	5.96	0.41
(CF)6	-		-		observed from the beginning of the scratch track	
(CF)10	observed from the beginning of the scratch track		observed from the beginning of the scratch track		does not occur	

All samples were characterized by relatively low scratch resistance—decohesion of the coating in the form of cracking was observed for most of them from the beginning of the scratch track. For the (CF)0 coating, cracks across the scratch track were observed from the beginning of the loading, as shown in Figure 3A. For the coatings with worse adhesion, coating detachment in the case of (CF)6 (Figure 3E) and cracking connected with chipping in the case of (CF)10 (Figure 3F) were observed from the beginning of the scratch track. Exceptional behavior, different from the other samples, was observed for (CF)1, where the first coating cracking and chipping (Figure 3C) were observed at loads of 0.12 N and 0.17 N, respectively. The observations of the way of coating destruction showed additionally that this sample exhibited a brittle type of cracking (Figure 3C). However, the (CF)1 sample showed the best adhesion and scratch resistance overall, and the lowest adhesion to the substrate was exhibited by (CF)6 (Figure 3E and Table 4).



**Figure 3.** Microscopic representation of the critical load for individual samples: (A)—Lc1 for sample (CF)0, (B)—Lc3 for sample (CF)0, (C)—Lc1 and Lc2 for sample (CF)1, (D)—Lc3 for sample (CF)1, (E)—Lc3 for sample (CF)6, and (F)—Lc1 and Lc2 for sample (CF)10.

The coating detachment of (CF)0 was observed in a form of plastic abrasion of the coating as presented in Figure 3B, while the (CF)1 coating peeled off in a brittle way, resulting in the formation of sharp edges as shown in Figure 3D. The (CF)6 coating, showing the worst adhesion among the samples, was fully detached from the beginning of the scratch track, as mentioned before. Very specific behavior was observed for the (CF)10 sample, which was cracking and chipping from the beginning of the scratch track (Figure 3F). With the increase in the applied load, this coating stopped chipping and its total detachment did not occur. The phenomenon looks like pressing the coating into the substrate, as presented in Figure 4. Thanks to this effect, the (CF)10 coating showed the best resistance to detachment from the substrate. For this sample, total detachment of the coating was not observed up to 15 N. The samples were not tested for higher loads because substrate destruction was observed for a further increase in the load. Finally, the (CF)1 coating exhibited the most fragile way of destruction.



**Figure 4.** Coating (CF)10 at load of 5.44 N.

### 3.7. Nanoindentation

The thicknesses of the obtained coatings were high enough to conduct the nanoindentation tests for coating hardness evaluation. The sample loading and unloading curves for subsequent materials are presented in Figure 5. The mean values of Martens hardness (MH) and the maximum penetration depth reached by the indenter during testing are presented in Figure 6. Due to the fact that the indents exceeded more than 10% of the coating thickness



(as presented in Figure 6B), the calculated hardness values give information about the overall system, i.e., the substrate plus the coating, not the coating itself. It can be observed that in the submicron scale, the examined coated materials became softer than the uncoated PET substrate. The addition of the fluoroalkyl groups increased the Martens hardness of the material in comparison to the (CF)0 coating without fluorine substituted carbons. However, the increase in the fluoroalkyl groups' length resulted in the Martens hardness' decline. Both Martens hardness and maximum penetration depth analyses suggested that the most homogenous from the mechanical point of view is the (CF)1 coating, for which these two values showed a very low dispersion—even much smaller than observed for the substrate.

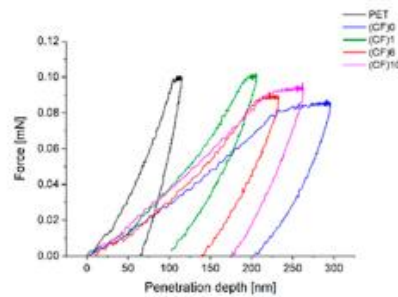


Figure 5. Sample indentation curves for PET substrate and substrate + coating systems.

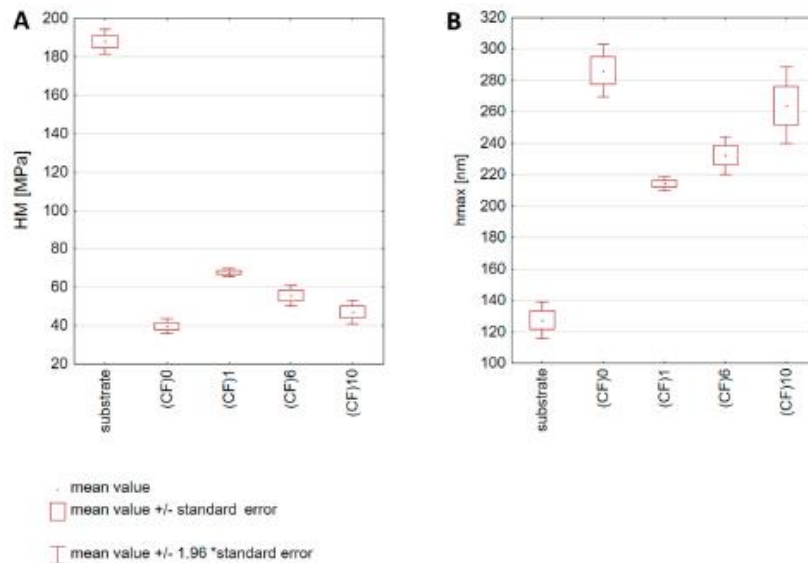


Figure 6. Results of nanoindentation test, average values for each material: (A)—Martens hardness and (B)—maximum penetration depth of the indenter.

#### 4. Discussion

Based on the presence of characteristic bands in the FTIR spectra, one can conclude that in the fabricated layers organo-silicate networks have been formed, which include organic chains derived from organosilane precursors. All samples' structure was based on the silica oxide network enriched by the isooctyl group; therefore, all the spectra showed

the presence of silica oxide bridges as well as alkyl and silanol groups. The low intensity of the band around  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Figure S2) indicated a much lower content of hydroxyl groups (originating from the silanol groups or adsorbed water) in comparison to silica materials heat-treated at low-temperature [47,48]. Moreover, the band at  $1630\text{ cm}^{-1}$ , related to the  $\text{-OH}$  deformation vibrational mode of adsorbed water molecules, was very weak in the cases of (CF)0, (CF)1, and (CF)6, and not observed for (CF)10. In the latter case, the band at  $3400\text{ cm}^{-1}$  is not present either, indicating a significant reduction in hydroxyls and adsorbed water molecules in fluorinated networks.

The FTIR spectra also confirmed the presence of the introduced fluoroalkyl groups in (CF)6 and (CF)10 (Figure 1) but the  $\text{C-F}$  vibration modes were not seen in the case of (CF)1, indicating a much lower concentration of the terminal  $\text{-CF}_3$  groups in this coating material. However, in the other two samples, when the number of fluorinated carbons in the alkyl chain increased, noticeable changes in the FTIR characteristics were observed. In comparison to (CF)0, the presence of the fluorinated groups can be confirmed by the following absorption bands located in the ranges:  $520\text{--}730\text{ cm}^{-1}$  (bands assigned to the  $\text{-CF}_3$  rocking and the  $\text{-CF}_2$  wagging vibrations) and  $1120\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  (the  $\text{C-F}$  stretching vibrations) [41,49,50]. The rocking bands were stronger in the case of (CF)10, which had a higher content of fluorinated groups. Moreover, the longer fluorinated chain in this sample caused a characteristic shift of the  $\text{-CF}_2$  symmetric stretching vibrations' bands toward a higher wavenumber (from  $1142\text{ cm}^{-1}$  as in (CF)6 to  $1149\text{ cm}^{-1}$ ) [50]. Eventually, the spectrum of (CF)10 was distinguished by two strong bands related to the stretching vibrations observed at  $1149$  and  $1204\text{ cm}^{-1}$ .

Hydrophobic (and especially super-hydrophobic) coatings have attracted great attention because they can be useful in packaging, helping to avoid adhering liquids to the inside walls of containers. The hydrophobic properties of the obtained layers can be designed by using different fluoroalkyl-silane precursors. The non-fluorinated organically modified silica network with  $\text{-CH}_2\text{-}$  and  $\text{-CH}_3$  groups ((CF)0) already demonstrated a much higher water contact angle ( $103^\circ$ ) than silica and polymeric foil used as a substrate (Table 2). A similar WCA was observed for the (CF)1 sample derived from the precursor with one fluorinated carbon in the structure (Table S1), but at the same time, lower surface free energy was recorded for this coating. Longer fluoroalkyl chains introduced a further increase in the WCA and decrease in the SFE values. The obtained SFE around  $10.8\text{ mN/m}$  of the silica coatings with long polyfluoroalkyl chains is very low—lower than in the case of commercial polytetrafluoroethylene, where it is equal to  $18.0\text{ mN/m}$  [51], or polyfluoroalkyl-silica coatings reported by Agustín-Sáenz et al. with the SFE in the range of  $15\text{--}20\text{ mN/m}$  [52]. In comparison, according to Nishino et al. [53], the lowest surface free energy of any material based on the hexagonal closed alignment of  $\text{-CF}_3$  groups on the surface is  $6.7\text{ mN/m}$ . The (CF)6 and (CF)10 samples showed similar SFE but the WCA was higher for the latter coating and reached  $113^\circ$ . Such a value is similar to polytetrafluoroethylene [51] and polydimethylsiloxane coated with PFOTES ( $112^\circ$ ) [53], but higher than in the case of other polyfluoroalkyl-silica porous coatings obtained with PFDDTES precursor ( $108^\circ$ ) [54] or a layer of hybrid coating based on silica particles modified by methyl groups ( $108.7^\circ$ ) [55]. Furthermore, it is close to the values obtained for silica coatings after vapor phase surface treatment causing a modification of the surface with alkyl groups ( $109^\circ\text{--}120^\circ$ ) [56]. The more hydrophobic character of (CF)10 can be caused by the significantly reduced content of hydroxyl groups in this sample's structure. On the other hand, the topography strongly affects the wetting of the surface and a rough surface (like in the case of (CF)10) presents more hydrophobic properties [57,58].

The highest  $R_a$  of  $78.3\text{ nm}$  was observed for the (CF)10 sample, which has specific surface topography visible in the SEM image (Figure 2). However, there was no obvious direct relationship between the fluoroalkyl chain length and the roughness parameters. The (CF)0 and (CF)6 samples showed roughness parameters below  $1\text{ nm}$  that were lower than for the PET foil (Table 2). Such a parameter is typical for sol-gel-derived silica coatings and is similar to polyfluoroalkyl-silica porous coatings on glass substrates with antireflec-

tion properties [54,59,60]. The smooth surfaces of these materials could be particularly interesting in the application as covering and packaging materials.

The thermal expansion coefficient is an important parameter in polymer materials, where polymers change their dimensions with increasing temperature. It is also crucial in coatings deposited on polymeric substrates dedicated for packaging materials often stored in changing thermal conditions. The difference between the substrate and coating materials is crucial due to the individual phases (coating and substrate), which leads to differential thermal contraction and expansion stresses during cooling and heating [61]. The expansion coefficient is significant in silica-based coatings [62], adhesives [63], and coatings for optical fiber sensors [64]. Here, the highest thermal expansion coefficient was observed for the substrate itself and the lowest for the (CF)1 sample. With the increasing number of fluorine atoms in the final coating structure, the thermal expansion coefficient was increasing. Consolati investigated the relation between free volume fraction and thermal expansion in perfluoropolyesters and showed that with the decreasing free volumes, the thermal expansion coefficient increased [65]. In our work, we observed a similar relationship. The dimensional changes in our samples were described by elongation, where the highest elongation was recorded for the substrate (PET foil) and the (CF)6 sample. On the contrary, the (CF)1 and (CF)10 coating samples showed the lowest elongation.

The glass transition temperature in polymers corresponds to the mobility of the polymer chains, and more rigid regions in the polymer structure cause an increase in the  $T_g$  temperature [66]. In other words, when the free volume in the amorphous structure increases, the  $T_g$  decreases. This value has an influence on gases' permeation through polymeric materials dedicated for packaging structures, thus, TMA analysis was used for further understanding the correlation of these parameters. The  $T_g$  of the investigated systems increased after layers' deposition on the PET foil, indicating that more rigid structures were formed. However, no strict dependence of the  $T_g$  on the fluoroalkyl chain length was observed. Looking at the  $T_g$  values (Table 3), one can assume that the bigger  $-C_8F_{13}H_4$  group in (CF)6 than  $-C_3F_3H_4$  in (CF)1 might have reduced the chain mobility, whereas the longer  $-C_{12}F_{21}H_4$  group in (CF)10 could induce a more flexible backbone chain, causing the lowering of the  $T_g$  of this structure in comparison to (CF)6 but maintaining the same level as for (CF)0 [67]. On the other hand, the higher  $T_g$  for the (CF)6 sample may also be related to the higher thickness of the coating [67,68]. A similar phenomenon has been observed in other silica hybrids [69,70]. This can be explained due to complex molecular dynamics including both large enhancement and drastic suppression of molecular motion in the polymeric hybrids. Such molecular dynamics governing  $T_g$  are related not only to the polymeric chain length but also to the chemical structure, hybrid composition, homopolymerization, and phase separation [46,69,70].

Eventually, the permeation of gases through the polymeric structure also depends on the free volume and it should decrease at higher  $T_g$ . Such a correlation between the  $T_g$  and the OTR values was recorded looking at the samples: PET—(CF)0/(CF)1—(CF)6. However, (CF)10 had a lower OTR despite lower  $T_g$ . Thus, the changes in the free volume fraction were not the crucial parameter in the oxygen permeability of the obtained coatings. The OTR of the reference coating sample (CF)0 was lower than for the substrate and similar to the final structure of (CF)1. The oxygen transmission rate decreased further with the increasing fluoroalkyl chain length in the coatings' structure. In the case of the (CF)10 sample, a fourfold reduction in the oxygen permeability coefficient in comparison to the bare PET foil (2.0 vs. 8.5  $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ ) was achieved. A dependence of the oxygen permeation on the water contact angle and the surface free energy of the coatings might also be indicated, since it decreased with increasing WCA and was the lowest for the samples with low SFE. The influence of other parameters, such as roughness and diffusion path, cannot be excluded from factors modifying adsorption and diffusion of the gas molecules through the barrier. With the higher roughness, the specific surface area increased, and a higher amount of gas could diffuse into the polymer structure [71]. The barrier property of PET foil was enhanced by Wang et al. due to the elongation of the diffusion path [72].



Furthermore, the increase in the diffusion path by the polymer structure combined with the synergistic effect of hydrophobicity increased the barrier properties as well [72]. In the studied structures, the roughness was not the key parameter reducing the permeability rate, but long fluoroalkyl chains increasing the diffusion path and the hydrophobic character of the surface of the (CF)10 sample might have significantly modified the barrier properties of the coating.

The best scratch resistance was observed for the (CF)1 sample, which can suggest that the addition of short fluoroalkyl groups increased the cohesion and adhesion of the coating. Total detachment of this coating appeared at a load almost four times higher than in the case of (CF)0. However, when the length of the fluorinated group increased, the positive effect disappeared, which can be connected with the decrease in the surface energy of the materials containing a lot of fluorinated carbons. For (CF)0 and (CF)10, cracking and chipping of the coating were observed from the beginning of the scratch track, i.e., with a load of 0.03 N or lower. For the (CF)6 sample, even total detachment of the coating was observed from the beginning of the scratch track. The increase in the fluoroalkyl group length caused also a decrease in the Martens hardness of the substrate-coating systems. However, still, Martens hardness for the materials with the longest functionalized chains was higher than for the non-fluorinated sample ((CF)0), but much lower than for the uncoated PET substrate.

## 5. Conclusions

The use of silica precursors organically modified with fluorinated chains of different lengths allowed for the investigation of the relationship between the chemical structure of the coatings and their performance properties. One can easily observe that the polyfluoroalkyl chain length played an important role in the layers' properties, altering, first of all, the wettability and the surface free energy. With longer chains in the coating structure, the hydrophobicity (water contact angle) increased and the SFE values decreased at the same time. Additionally, the roughness, glass transition temperature, and thermal expansion coefficient changed with different precursors. The correlation of these parameters with the chain length was not evident, but the glass transition temperature increased and the coefficient of thermal expansion significantly decreased when the foil was covered with the coatings. The decreasing oxygen transmission rate was clearly exhibited with the increase in the fluoroalkyl chain length in the structures. However, it was difficult to directly correlate the adhesion of the coating with the precursor used. Considering all the results, the (CF)1 sample with one fluorinated carbon in the layer structure would meet many criteria of the functional coating, but at the same time, it achieved the lowest reduction in the oxygen permeability coefficient. Good barrier properties were shown for the (CF)10 coating, but its mechanical properties should be improved.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/coatings11050573/s1>, Equation S1: The Oxygen Transmission Rate Equation, Table S1: Silica precursors used for syntheses, Figure S1: Scheme of fabrication process and testing of coatings deposited on PET foil with (CF)10 picture, Figure S2: FTIR spectra in the whole measurement range of all coatings and bare PET foil.

**Author Contributions:** Conceptualization, K.S., A.S. and A.L.; methodology, K.S. and A.S.; formal analysis, K.S., A.L. and A.S.; investigation of most of the measurements, K.S.; investigation of mechanical properties, A.S.; writing—original draft preparation, K.S. and A.S.; writing—review and editing, T.N.L.T., J.K., A.B. and A.L.; visualization, K.S. and A.S.; supervision, A.L., A.B. and J.K.; funding acquisition, A.L., K.S. and A.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education in Poland within "Application PhD programme" No. 7/DW/2017/01/1 (K.S.). The bilateral exchange of scientists was funded by CNR and PAS within the "Flexible Photonics" project for years 2020–2022.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to privacy.

**Acknowledgments:** The authors wish to thank Sandeep Gorantla from Structures and Materials Research Laboratory at Lukaszewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development for preparation of the graphical abstract.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- World Economic Forum; Ellen MacArthur Foundation; McKinsey Company. The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics. 2016. Available online: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> (accessed on 23 March 2021).
- Katiyar, V.; Gaur, S.S.; Pal, A.K.; Kumar, A. Properties of plastics for packaging applications. In *Polymers for Packaging Applications*; Alavi, S., Thomas, S., Sandeep, K.P., Kalarikkal, N., Varghese, J., Yaragalla, S., Eds.; Apple Academic Press: Palm Bay, FL, USA, 2014; pp. 3–5.
- Kumar, R.; Münstedt, H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials* **2005**, *26*, 2081–2088. [CrossRef] [PubMed]
- Azizi-Lalabadi, M.; Ehsani, A.; Divband, B.; Alizadeh-Sani, M. Antimicrobial activity of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles supported in 4A zeolite and evaluation the morphological characteristic. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 17439. [CrossRef]
- Bautista, L.; Molina, L.; Niembro, S.; García, J.M.; López, J.; Vilchez, A. Coatings and inks for food packaging including nanomaterials. In *Emerging Nanotechnologies in Food Science*; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 149–173.
- Rovera, C.; Ghaani, M.; Farris, S. Nano-inspired oxygen barrier coatings for food packaging applications: An overview. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *97*, 210–220. [CrossRef]
- Chatham, H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, *78*, 1–9. [CrossRef]
- Choudalakis, G.; Gotsis, A. Free volume and mass transport in polymer nanocomposites. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 132–140. [CrossRef]
- Low, Z.-X.; Budd, P.M.; McKeown, N.B.; Patterson, D.A. Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5871–5911. [CrossRef] [PubMed]
- Massey, L.K. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*; Plastics Design Library/William Andrew Publishing: Norwich, CT, USA, 2003; pp. 1–18.
- Rezaei, M.; Mohseni, M.; Yahyaei, H. A study on water and oxygen permeability of BOPP coated with hybrid UV cured nanocoatings. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *99*, 72–79. [CrossRef]
- Deshwal, G.K.; Panjagari, N.R.; Alam, T. An overview of paper and paper based food packaging materials: Health safety and environmental concerns. *J. Food Sci. Technol.* **2019**, *56*, 4391–4403. [CrossRef]
- Garcia, C.V.; Shin, G.H.; Kim, J.T. Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *82*, 21–31. [CrossRef]
- Kaiser, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A Review. *Recycling* **2017**, *3*, 1. [CrossRef]
- Morris, B.A. *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*, 1st ed.; William Andrew: Oxford, UK, 2017; pp. 104–115.
- Wang, J.; Gardner, D.J.; Stark, N.M.; Bousfield, D.W.; Tajvidi, M.; Cai, Z. Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 49–70. [CrossRef]
- NanoPack; NanoSeal™. Barrier Coating, OPP Barrier Coated Film, Polypropylene Film, Liquid Coating. Available online: <http://www.nanopackinc.com/products.asp> (accessed on 1 March 2021).
- Saes Coated Films. Transparent Oxygen Barrier. Available online: <https://www.saescoatedfilms.com/en/transparent-oxygen/> (accessed on 1 March 2021).
- Gholami, R.; Ahmadi, E.; Farris, S. Shelf life extension of white mushrooms (*Agaricus bisporus*) by low temperatures conditioning, modified atmosphere, and nanocomposite packaging material. *Food Packag. Shelf Life* **2017**, *14*, 88–95. [CrossRef]
- Farris, S.; Introzzi, L.; Fuentes-Alventosa, J.M.; Santo, N.; Rocca, R.; Piergiorganni, L. Self-assembled pullulan–silica oxygen barrier hybrid coatings for food packaging applications. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 782–790. [CrossRef]
- Nicole, L.; Rozes, L.; Sanchez, C. Integrative approaches to hybrid multifunctional materials: From multidisciplinary research to applied technologies. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214. [CrossRef] [PubMed]
- Zhou, H.; Wang, H.; Niu, H.; Gestos, A.; Lin, T. Robust, Self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1664–1670. [CrossRef]



23. Wang, S.; Ye, X.; Zhang, H.; Qian, Z.; Li, Q.; Wu, Z.; Li, S. Superhydrophobic silane/fluorinated Attapulgite/SiO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium alloy for corrosion protection. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 10329–10338. [CrossRef]
24. Oldani, V.; Sergi, G.; Pirola, C.; Sacchi, B.; Bianchi, C.L. Sol-gel hybrid coatings containing silica and a perfluoropolyether derivative with high resistance and anti-fouling properties in liquid media. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *188*, 43–49. [CrossRef]
25. Arianpour, F.; Farhadi, S.; Farzaneh, M. Effect of heterogeneity on hydro/ice-phobic properties of alkylsilane/fluoro-alkylsilane-based coatings on Al substrates. *J. Coat. Technol. Res.* **2017**, *14*, 267–275. [CrossRef]
26. Ke, C.; Zhang, C.; Wu, X.; Jiang, Y. Highly transparent and robust superhydrophobic coatings fabricated via a facile sol-gel process. *Thin Solid Films* **2021**, *723*, 138583. [CrossRef]
27. Hu, J.; Fang, Z.; Huang, Y.; Lu, J. Fabrication of superhydrophobic surfaces based on fluorosilane and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Surf. Eng.* **2021**, *37*, 271–277. [CrossRef]
28. Nguyen, H.H.; Tieu, A.K.; Wan, S.; Zhu, H.; Pham, S.T.; Johnston, B. Surface characteristics and wettability of superhydrophobic silanized inorganic glass coating surfaces textured with a picosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *537*, 147808. [CrossRef]
29. Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747. [CrossRef]
30. Startek, K.; Marczak, J.; Lukowiak, A. Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers. *Polymer* **2020**, *195*, 122437. [CrossRef]
31. Babonneau, E.; Thorne, K.; MacKenzie, J.D. Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: Precursors for the silicon-carbon-oxygen system. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 554–558. [CrossRef]
32. Kim, M.T. Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si–O–Si and Si–CH<sub>3</sub> bonds. *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 157–163. [CrossRef]
33. Almeida, R.M.; Marques, A.C. Characterization of sol-gel materials by infrared spectroscopy. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; J.B. Metzler: Stuttgart, Germany, 2018; pp. 1121–1151.
34. Li, Y.; Men, X.; Zhu, X.; Ge, B.; Chu, E.; Zhang, Z. One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparency. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 2411–2419. [CrossRef]
35. Criado, M.; Sobrados, I.; Sanz, J. Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 880–891. [CrossRef]
36. Sanaeishoar, H.; Sabbaghan, M.; Mohave, F. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *217*, 219–224. [CrossRef]
37. Fidalgo, A.; Ilharco, L.M. The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *283*, 144–154. [CrossRef]
38. Chen, X.; Wen, S.; Feng, T.; Yuan, X. High solids organic-inorganic hybrid coatings based on silicone-epoxy-silica coating with improved anticorrosion performance for AA2024 protection. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *139*, 105374. [CrossRef]
39. Latthe, S.S.; Imai, H.; Ganesan, V.; Rao, A.V. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, 217–222. [CrossRef]
40. Purcar, V.; Rădițoiu, V.; Rădițoiu, A.; Manea, R.; Raduly, F.M.; Ispas, G.C.; Frone, A.N.; Nicolae, C.A.; Gabor, R.A.; Anastasescu, M.; et al. Preparation and characterization of some sol-gel modified silica coatings deposited on polyvinyl chloride (PVC) substrates. *Coatings* **2020**, *11*, 11. [CrossRef]
41. Li, K.; Zeng, X.; Li, H.; Lai, X. Fabrication and characterization of stable superhydrophobic fluorinated-polyacrylate/silica hybrid coating. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *298*, 214–220. [CrossRef]
42. Jeong, K.-M.; Park, S.S.; Nagappan, S.; Min, G.; Zhang, Y.; Qu, M.; Zhang, Y.; Ha, C.-S. Highly transparent, organic-inorganic hybrid UV-curable coating materials with amphiphobic characteristics. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *134*, 323–332. [CrossRef]
43. Brassard, J.-D.; Sarkar, D.K.; Perron, J. Synthesis of monodisperse fluorinated silica nanoparticles and their superhydrophobic thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3583–3588. [CrossRef]
44. Kazancioglu, M.; Lehman, R.; Hara, M. Inorganic silicate polymers made directly from silica using ionic liquid as ionic plasticizer: Monovalent-only system. *Mater. Today Commun.* **2020**, *24*, 101058. [CrossRef]
45. Bley, O.; Siepmann, J.; Bodmeier, R. Importance of glassy-to-rubbery state transitions in moisture-protective polymer coatings. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, *73*, 146–153. [CrossRef] [PubMed]
46. Carja, L.-D.; Serbezeanu, D.; Bruma, M.; Ronova, I.A.; Belomoina, N.M. Influence of conformational parameters on physical properties of copolyimides containing pendant diphenylphosphine oxide units. *Struct. Chem.* **2016**, *27*, 1465–1477. [CrossRef]
47. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309–319. [CrossRef]
48. Ghazzal, M.N.; Kebaili, H.; Joseph, M.; De Coninck, J.; Gaigneaux, E.M. Tuning the selectivity and sensitivity of mesoporous dielectric multilayers by modifying the hydrophobic–hydrophilic balance of the silica layer. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22526–22532. [CrossRef]
49. Li, Y.-S.; Vecchio, N.E.; Lu, W. Infrared and Raman spectra of (3,3,3-trifluoropropyl)trimethoxysilane, its sol and xerogel. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *105*, 213–217. [CrossRef]
50. Fukumi, A.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Nagai, N.; Hasegawa, T. Infrared active surface modes found in thin films of perfluoroalkanes reveal the dipole–dipole interaction and surface morphology. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044703. [CrossRef] [PubMed]
51. Surface Energy Data for PTFE. Polytetrafluoroethylene, CAS # 9002-84-0 Source. Direct, 2005, 1950 (9). Available online: <https://www.accudynetest.com> (accessed on 1 March 2021).

52. Agustín-Sáenz, C.; Machado, M.; Tercjak, A. Polyfluoroalkyl-silica porous coatings with high antireflection properties and low surface free energy for glass in solar energy application. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, 144864. [CrossRef]
53. Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, A.M.; Ueda, Y. The lowest surface free energy based on  $-CF_3$  alignment. *Langmuir* **1999**, *15*, 4321–4323. [CrossRef]
54. Basu, B.J.; Kumar, V.D.; Anandan, C. Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane–silica nanocomposite coating system. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *261*, 807–814. [CrossRef]
55. Cai, S.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Yan, H.; Lv, H.; Jiang, B. Sol–gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11470–11475. [CrossRef]
56. Wang, X.; Zhao, H.; Cao, Y.; Su, Y.; Hui, H.; Shen, J. Surface free energy and microstructure dependent environmental stability of sol–gel  $SiO_2$  antireflective coatings: Effect of combined vapor phase surface treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 124–131. [CrossRef]
57. Miller, J.D.; Veeramasuneni, S.; Drelich, J.; Yalamanchili, M.R.; Yamauchi, G. Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 1849–1855. [CrossRef]
58. Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Microsyst. Technol.* **2005**, *11*, 535–549. [CrossRef]
59. Szczurek, A.; Babiarczuk, B.; Kubacki, J.; Papin, P.; Renault, P.; Żak, A.; Kaleta, J.; Krzak, J. Sol-gel multilayered coatings for reduction of  $H_2$  permeation. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *497*, 143691. [CrossRef]
60. Adak, D.; Bhattacharyya, R.; Saha, H.; Maiti, P.S. Sol-gel processed silica based highly transparent self-cleaning coatings for solar glass covers. *Mater. Today Proc.* **2020**, *33*, 2429–2433. [CrossRef]
61. Bartosik, M.; Holec, D.; Apel, D.; Klaus, M.; Genzel, C.; Keckes, J.; Arndt, M.; Polcik, P.; Koller, C.; Mayrhofer, P. Thermal expansion of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings. *Scr. Mater.* **2017**, *127*, 182–185. [CrossRef]
62. Bragaglia, M.; Cacciotti, I.; Cherubini, V.; Nanni, F. Influence of organic modified silica coatings on the tribological properties of elastomeric compounds. *Wear* **2019**, *434–435*, 202987. [CrossRef]
63. Da Silva, L. Improving bonding at high and low temperatures. In *Advances in Structural Adhesive Bonding*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 516–546.
64. Li, C.; Yang, W.; Wang, M.; Yu, X.; Fan, J.; Xiong, Y.; Yang, Y.; Li, L. A review of coating materials used to improve the performance of optical fiber sensors. *Sensors* **2020**, *20*, 4215. [CrossRef] [PubMed]
65. Consolati, G. On the thermal expansion of nanohole free volume in perfluoropolyethers. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10096–10099. [CrossRef] [PubMed]
66. Recio, R.; Lozano, Á.E.; Prádanos, P.; Marcos, Á.; Tejerina, E.; Hernández, A. Effect of fractional free volume and  $T_g$  on gas separation through membranes made with different glassy polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *107*, 1039–1046. [CrossRef]
67. Goswami, S.; Ghosh, R.; Neog, A.; Das, B. Deep learning based approach for prediction of glass transition temperature in polymers. *Mater. Today Proc.* **2021**. [CrossRef]
68. Debot, A.; White, R.P.; Lipson, J.E.G.; Napolitano, S. Experimental test of the cooperative free volume rate model under 1D confinement: The interplay of free volume, temperature, and polymer film thickness in driving segmental mobility. *ACS Macro Lett.* **2018**, *8*, 41–45. [CrossRef]
69. Bershtein, V.A.; Egorova, L.M.; Yakushev, P.N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L. Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40*, 1056–1069. [CrossRef]
70. Afzal, A.; Siddiqi, H.M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy-silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition. *Polymer* **2011**, *52*, 1345–1355. [CrossRef]
71. Firpo, G.; Angeli, E.; Guida, P.; Savio, R.L.; Repetto, L.; Valbusa, U. Gas permeation through rubbery polymer nano-corrugated membranes. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6345. [CrossRef] [PubMed]
72. Wang, J.; Pan, T.; Zhang, J.; Xu, X.; Yin, Q.; Han, J.; Wei, M. Hybrid films with excellent oxygen and water vapor barrier properties as efficient anticorrosive coatings. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21651–21657. [CrossRef]

## Supplementary Materials

### Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on flexible polymeric foil

K. Startek, A. Szczurek, T.N.L. Tran, J. Krzak, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak

#### Calculation of Oxygen Transmission Rate (OTR)

The value of oxygen transmission rate was calculated on the basis of the pressure change in the measuring chamber 2 at ambient temperature according to the formula (4):

$$OTR = \left( 24 \times \frac{T_0}{T} \times \frac{1}{P_0} \times \frac{1}{dP_{(chambers)}} \times \frac{10^4 \times V}{A} \times \frac{dp}{dt} \right) \times C \left[ \frac{cm^3}{m^2 \times 24h \times 0.1MPa} \right], \quad (S1)$$

where:

$T_0$  - temperature under standard conditions, (0 °C);

$T$  - temperature under measurement conditions, (°C);

$P_0$  - pressure under standard conditions, (Pa) (100 000);

$dP_{(chambers)}$  - pressure difference between chamber 1 (upper) and chamber 2 (bottom) at the beginning of measurement, (Pa);

$V$  - volume of chamber 2 (bottom), (cm<sup>3</sup>) (10.6664);

$A$  - sample surface, (cm<sup>2</sup>) (31.1);

$C$  - chamber dependent constant value (dimensionless).

Taking into account the samples thickness the oxygen permeation coefficient could be estimate by multiplying OTR and thickness value.

**Table S1.** Silica precursors used for syntheses (colours of particular atoms in structures: oxygen-red, silicone-gray, carbon-blue, fluorine-green).

Primary silica precursors	3 <sup>rd</sup> precursor with fluorinated alkyl chain	Sample notation
Ethyl silicate, ES	None	(CF)0
	Trifluoropropyltrimethoxysilane, TFPTMS	(CF)1
Isooctyltriethoxysilane, IOTMS	Perfluorooctyltriethoxysilane, PFOTMS	(CF)6
	Perfluorododecyltriethoxysilane, PFDDTES	(CF)10

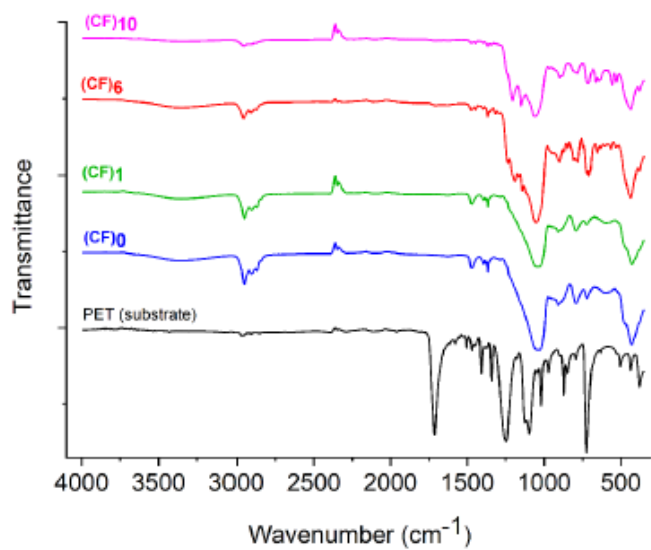


Figure S1. FTIR spectra in the whole measurement range of all coatings and bare PET foil.

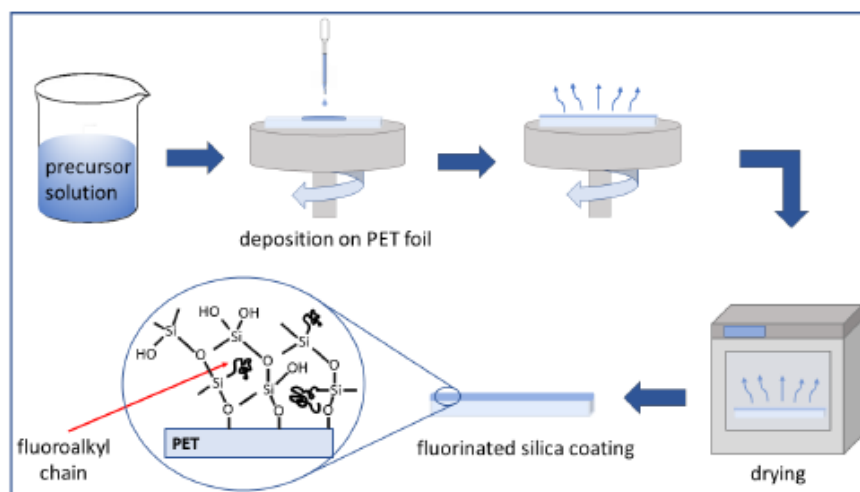


Figure S2. Scheme of the layers fabrication process.







Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optmat](http://www.elsevier.com/locate/optmat)

Research Article

## Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on flexible substrate

Kamila Startek<sup>a,b,\*</sup>, Sebastian Arabasz<sup>a</sup>, Alicja Bachmatiuk<sup>a</sup>, Anna Lukowiak<sup>b</sup><sup>a</sup> Lukaszewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development, Ul. Stabłowicka 147, 50-066, Wrocław, Poland<sup>b</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Ul. Okólna 2, 50-422, Wrocław, Poland

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Sol-gel  
Fluorinated coating  
Flexible structure  
Optical properties

## ABSTRACT

The presented work aimed to investigate the dependence of the fluoroalkyl precursors, used in the sol-gel synthesis of silica-based materials, on the structural and optical properties of the final coating deposited on polyethylene terephthalate foil. The structural properties of the fabricated coatings were analyzed using Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). The morphology of the samples was investigated using SEM and Atomic Force Microscopy methods. Optical properties were analyzed using ellipsometry and reflectometry. Additionally, the wettability properties with the surface free energy were determined. The crack-free layers were obtained on the elastic substrate as proved by microscopic observations. The expected chemical structure was confirmed using spectroscopic studies that showed fluoroalkyl chains build into the final structure. The coatings (except the one obtained from the precursor with the longest fluoroalkyl chain) exhibited smooth surfaces and high transparency with a transmittance of 92% in the visible range. They had low refractive indices, which could be tuned in a wide range from 1.435 down to 1.347 (at 633 nm) by changing the fluorinated precursors and increasing the amount of fluorine in the material. A longer fluoroalkyl chain also improved the hydrophobic character of the coating. Such materials have great potential application in flexible photonic structures (for example in photovoltaics).

## 1. Introduction

Flexible photonics is an important technological and scientific breakthrough opening the opportunity for the realization of highly innovative systems. The technological innovation and the scientific throughs drive successfully the development of this field. The main advantage is a high mechanical flexibility allowing applications, where the fabricated systems should operate in several deformation conditions, i.e. bending, folding, rolling, twisting, stretching, and compression. As already done with flexible electronics, it is easy to image the pervasive use of flexible photonics in the daily use products as well as in the extremely specialized high-tech systems [1]. Many applications have been already presented, such as various components in flexible displays, solar cells, sensors and bioelectronics (to monitor health and facilitates diagnostics), or light-emitting devices for wearable displays [2–4]. The future of flexible devices will bring a much broader range of new applications. Flexible photonics is mainly connected to laser sources, amplifiers, integrated optical circuits, and light generation, transmission, and processing, whereas optoelectronics deals with light-emitting

elements with main application in displays [5,6].

In addition to the elastic properties of materials dedicated to flexible photonics, the appropriate optical properties of the manufactured materials are important. The combination of the flexibility of polymers with the good optical properties of oxides allows to obtain appropriate features for applications in flexible and stretchable photonics. The range of materials used in this field and their forms are still increasing [7]. Here, the most popular polymer is polydimethylsiloxane (PDMS), which is used as a transfer film for other layers in printed photonic devices [8]. A much wider group of polymer inorganic hybrid materials is suitable for photonic application as well. Thin and flexible glasses can be used as supports for the waveguides [9], while organic polymers (including polyethylene terephthalate (PET)) are suitable for flexible sensors and solar cells [2]. The silica-based coatings deposited on flexible polymeric substrates are promising and they could be fabricated using sputtering [10] or wet chemical methods like dip-coating or spin-coating [11].

The sol-gel processing allows combining the properties of inorganic materials, such as transparency, stability, or resistance to moisture and oxygen, with the properties of organic materials, such as flexibility and

\* Corresponding author. Lukaszewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development, Ul. Stabłowicka 147, 50-066, Wrocław, Poland.  
E-mail address: [Kamila.Startek@port.lukasiewicz.gov.pl](mailto:Kamila.Startek@port.lukasiewicz.gov.pl) (K. Startek).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>

Received 29 July 2021; Received in revised form 19 August 2021; Accepted 24 August 2021

0925-3467/© 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



hydrophobicity. Fabricating of such structures is possible thanks to the proper designing of the hybrid materials at the molecular level during synthesis by introducing non-hydrolyzable organic groups into the oxide matrix. Silica sol-gel coatings are used, for example, in photovoltaic application as antireflective (AR) layers deposited on glass [12]. The sol-gel method allows precise control of the microstructure of the fabricated materials and hence their homogeneity [12,13]. Most of the AR coatings are based on the tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the main silica precursor [14], mixture of TEOS with methyl triethoxysilane (MTES) [15,16], or colloidal silica solution [17]. Moreover, the AR coatings on glass dedicated to photovoltaic modules also show good mechanical properties [18].

The hydrophobic character of the coatings dedicated as covering material in photonic devices is one of few basic desirable properties. Some sol-gel-derived structures — coatings obtained from poly-fluoroalkyl alkoxysilanes — are known as hydrophobic materials for anti-repellent applications [19,20]. The hydrophobic properties of the silica coatings were also achieved by siloxanes with branched perfluoroalkyl substituents or modification of silica nanoparticles with high length alkyl chains [21,22]. But in general, most of the works described so far in the literature correspond to silica-based coatings deposited on rigid substrates (glass, aluminum, alloys, etc.). Among sol-gel-derived flexible structures, Lin et al. reported a kinetically controlled fabrication of superhydrophobic polyester fabrics coating using fluorine-free hydrolyzed methyltrimethoxysilane [23]. This study showed that the fabricated coatings could be applied as a water repellent protection of textile fibers. The material developed by Kwon et al. [24] showed similar properties, when nanoparticles covered with a fluoropolymer were used as an additive to a commercially available coating that was applied to the surface of cotton fibers. In this way, fibers with water- and oil-repellent properties were obtained. There are also known examples of coatings on polymeric substrates with antireflective properties [25]. The AR and superhydrophobic layers, which could be applied on different substrates including polymers, were developed by Ren et al. [26]. The coatings prepared using perfluorooctyltriethoxysilane-modified silica nanoparticles and silica precursor could be dedicated for automotive glasses, optical devices, or solar cells application. A double-layer hydrophobic and AR coating with excellent transmittance at visible region (>99%) for poly (methyl methacrylate) was obtained by combining the colloidal silica and polymethylhydrosiloxane [27]. However, further studies on flexible coatings showing not only good optical and mechanical characteristics but also other functional properties (e.g. superhydrophobicity, superhydrophilicity, corrosion resistance, specific barrier or biological features, etc.) are needed.

In this article, there are presented fluorinated silica coatings deposited on a flexible polymer foil. It is shown that the sol-gel technique is suitable to produce smooth elastic layers without defects, which showed good optical and functional features with potential for application as antireflective or protective coatings, for example in photovoltaics [28]. The influence of the number of fluorinated carbon atoms in the alkyl chain on the final chemical structure, surface properties, and optical properties is discussed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

For the coatings syntheses, the following chemicals were used: isooctyltriethoxysilane (IOTES) and perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES) from Merck KGaA, Darmstadt, Germany, trifluoropropyltrimethoxysilane (TFPTMS) from TCI, Tokyo, Japan, perfluorododecyltriethoxysilane (PFDDTES) from Apollo Scientific, Stockport, United Kingdom, ethyl silicate (ES) from Wacker Chemie AG, Munich, Germany, deionized water, 96% ethanol and hydrochloric acid both from Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Poland. The precursors used in the sol-gel process and their structures are

collected in Table 1.

### 2.2. Layers preparation

Syntheses were carried out by the sol-gel process, where hydrolysis and condensation reactions of different silicon-based precursors occurred. Ethyl silicate and isooctyltriethoxysilane were the main silica precursors in all layers synthesis. The sample labelled as (CF)0 (a reference sample without fluorinated groups) was synthesized only from those precursors. For the other samples, a third precursor with different length of fluorinated alkyl chain was used: trifluoropropyltrimethoxysilane in (CF)1, perfluorooctyltriethoxysilane in (CF)6, and perfluorododecyltriethoxysilane in (CF)10. The details of the coatings preparation and their basic characteristic were described elsewhere [29]. Two different materials were used as substrates. For most of the analyses, a polyethylene terephthalate foil, Melinex St504 with 175  $\mu\text{m}$  thickness, DuPont Teijin Films, Luxembourg) was chosen but for Raman spectroscopy and ellipsometry measurements, the samples were deposited on microscopic glass slides with dimensions of 2.5 cm  $\times$  2.5 cm. After deposition by a spin-coating method, the samples were conditioned at room temperature for one day and dried at 60 °C for 2 weeks. The final coatings had thickness of about 1.5  $\mu\text{m}$  [29].

### 2.3. Methods of layers' characterization

The structural properties of the obtained coatings were analyzed using Raman Spectroscopy method on WITec Alpha 300 apparatus with 532 nm excitation wavelength laser with 50 mW power. The spectra were recorded from 100 to 4200  $\text{cm}^{-1}$  range with 100 $\times$  objective magnification. Glass substrates were used for these measurements for better recognition of the bands corresponding to alkyl and fluoroalkyl groups.

The optical properties of the layers were tested by estimation of the reflectance and transmittance spectra using Reflectometer Filmtrics F10-RT. The spectra were recorded in a range of 200–1100 nm.

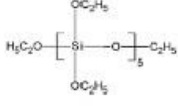
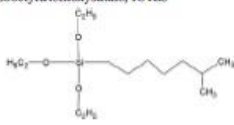
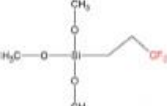
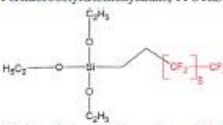
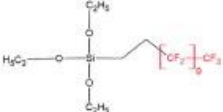
The refractive index (RI) measurement was performed using Spectroscopic Ellipsometer SENTECH SE950 DUV (SENTECH Instruments GmbH). The micro spots, which limited the light spot to 300–400  $\mu\text{m}$  in diameter, were used. The three-layered model of calculation was used: substrate/layer/air. The coating layer was described by Cauchy's equation. The presented refractive index values were the mean from ten single measurements.

The surface morphology and elemental composition of the layers were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM/FIB – FEI Helios Nanolab 450HP). Prior to imaging, the samples were protected by applying a layer of amorphous carbon with a thickness of about 20 nm on their surface using a vacuum sputtering device (Leica EM ACE600). The surface of the samples was imaged with a magnification of 5000 $\times$  and a beam of 5 kV energy. The SEM analysis with the Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) with back scattered electrons detector was used to investigate the composition and uniformity of the layers and the spectra were recorded for electron beam power of 10 kV.

To present the topography of the coatings' surfaces, Atomic Force Microscopy (AFM) was used (FastScan, Bruker, working in the air conditions and equipped with the SCM PIT probe, with spring constant 2.8  $\text{Nm}^{-1}$  and resonant frequency of 75 kHz; length 225  $\mu\text{m}$ ). The roughness parameters ( $R_a$  and  $R_q$ ) were calculated from the surface area of 100  $\mu\text{m}^2$ .

Surface composition was investigated with the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The spectra were recorded using ultrahigh vacuum PREVAC 426 system configuration (PREVAC, Rogow, Poland) equipped with SCIENTA R3000 hemispherical spectrometer and X-ray Al K $\alpha$  source. The base chamber pressure during the measurements was at  $1 \times 10^{-8}$  mbar level. The survey spectra were recorded with 1 eV step and 0.5 s acquisition time. To ensure a good measurements' accuracy by reduction of background noise for each elements, the resolution region

**Table 1**  
The structural formulas of precursors used in the syntheses.

Fundamental silica precursors	3rd precursors with fluorinated alkyl chain	Sample notation
Ethyl silicate, ES 	None	(CF)0
Isooctyltriethoxysilane, IOTES 	Trifluoropropyltrimethoxysilane, TEPTMS 	(CF)1
	Perfluorooctyltriethoxysilane, PFOTES 	(CF)6
	Perfluorododecyltriethoxysilane, PFDDTES 	(CF)10

was recorded with appropriate analysis conditions. The scans for single elements were taken with 125 meV step and acquisition times in the range of 0.7–2.25 s. The Flood Gun has been used for the charging compensation during measurements.

The wettability properties, water contact angle (WCA), and surface free energy (SFE) were measured using contact angle Goniometer OCA 35 (DataPhysics, Filderstadt, Germany). The contact angle value was tested using a drop volume of 3  $\mu$ L. The presented results were the mean value of ten single measurements. The Surface Free Energy (SFE) was calculated using the Owens-Wendt method based on contact angle values of two standard liquids with polar and non-polar character, i.e. water and diiodomethane [30].

Mechanical properties of the structures (coatings adhesion and hardness) have been reported previously [29].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Raman Spectroscopy

The Raman spectra for the samples deposited on glass substrate were recorded to verify the presence of alkyl groups and fluoroalkyl chains in the final coatings' structures (Fig. 1). The main bands present in the spectra were assigned to specific vibrations of the appropriate bonds as listed in Table 2.

It is evident that the bands corresponding to the  $-\text{CH}_3$  stretching vibrations (asymmetric at  $2915\text{--}2958\text{ cm}^{-1}$  and symmetric at  $2716\text{--}2882\text{ cm}^{-1}$ ) were present in all samples due to IOTES used as one of the main silica precursor [31]. Moreover, the band located at  $314\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the  $-\text{CH}_2$  stretching vibration and together with the band at  $1429\text{--}1455\text{ cm}^{-1}$  connected to the C-H vibration from isopropyl group ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) were indicating that the alkyl chains were present in the structures [32,33]. The  $-\text{CH}_3$  vibrations from the isopropyl group were the strongest in (CF)0 where alkyl chains are the main organic component of the coating. The Raman spectra of all samples showed the bands in the ranges of  $509\text{--}612\text{ cm}^{-1}$  and at  $842\text{--}970\text{ cm}^{-1}$  which are assigned to the siloxane network symmetric stretching vibrations originating from the main component of the final polymeric structure [34,35].

The C-F vibrations were clearly visible in the samples containing fluoroalkyl chains. The strong band at  $385\text{ cm}^{-1}$ , which came from the

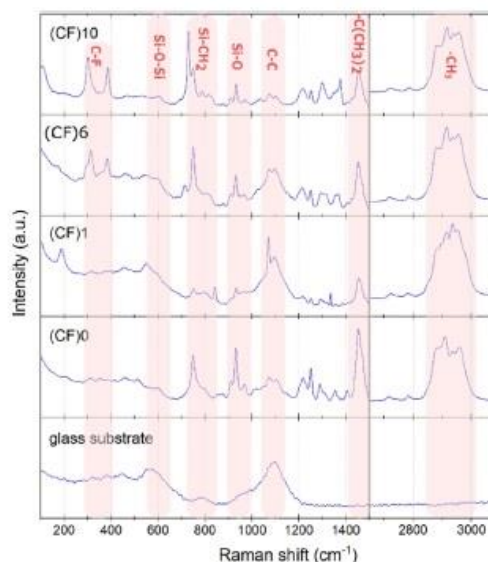


Fig. 1. Raman spectra of coatings deposited on glass substrate.

vibrations of the C-F bond of the  $\text{CF}_3$  group, was seen for (CF)6 and (CF)10. Other C-F vibrations (from  $-\text{CF}_3$  and  $-\text{CF}_2$ ) observed at around  $730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$ , or  $1300\text{ cm}^{-1}$  overlapped the bands corresponding to C-C or C-H vibrations (see Table 2); nevertheless, they could be recognized in the spectra [32,36,37]. Looking at the presence of characteristic bands, one may conclude that the obtained coatings contain siloxane groups, alkyl chains, and fluoroalkyl chains in the structure. Thus, it was confirmed that the organo-silicate networks have been formed, which included organic chains of different length derived from organic silicon precursors.



**Table 2**  
Main bands or bands ranges with corresponding bonds and vibrations in Raman spectra.

Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bonds and vibrations
314	C-C stretching vibration in $-\text{CH}_2-$ group
350-485	C-F in saturated $-\text{CF}_3$ group
509-612	Si-O-Si symmetric stretching
715-750; 1106-1254	C-H rocking vibration in Si- $\text{CH}_2$ group
750	C-F stretching vibration of $-\text{CF}_3$ group
730-819	C-F deformation vibration
842-970	Si-O stretching vibration
1097-1104	C-F symmetric stretching in $-\text{CF}_2$ group
1035-1104	C-C stretching in aliphatic chains
1216-1252	C-F asymmetric stretching of $-\text{CF}_2-$
1291-1301; 1452	C-F asymmetric stretching of $-\text{CF}_2$ group
1314-1334	C-F stretching
1371-1388	C-H asymmetric stretching in $-\text{CH}_3$ aliphatic group
1429-1455	$-\text{CH}_3$ group symmetric bending vibration in $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ group
2716-2882	C-H symmetric stretching in $-\text{CH}_3$ group
2915-2958	C-H asymmetric stretching in $-\text{CH}_3$ group

### 3.2. SEM imaging and EDS analysis

The sols deposited on the PET substrates formed hybrid organic-inorganic continuous layer. The (CF)0, (CF)1, and (CF)6 samples were characterized by smooth surface without any damages such as cracks or other defects as observed by SEM (Fig. 2a presents surface of (CF)0 as an example). The (CF)10 sample also showed a continuous layer which additionally revealed a winkle-like structure (Fig. 2b).

The SEM imaging was extended by a composition analysis using EDS technique and the changes of atomic percentage of each element (C, O, Si, and F) in the samples are presented in Fig. 2c. The element ratio of fluorine to silica also is introduced because different contents of the fluorinated carbons in the precursors were used for syntheses. The presence of the higher length of alkyl chains in precursors' structure brings the possibility of providing the steric hindrance limitations [38, 39] during the condensation reaction, which can influence the final chemical structure of the coating. One can observe that when the content of C, O, and Si elements decreased, the fluorine concentration significantly increased with the length of the fluoroalkyl chain. The changes are clearly seen looking at the F:Si ratio (Fig. 2d) which is almost ten times higher for (CF)10 in comparison to (CF)1 (ten vs. one fluorinated carbons in the precursor molecules, respectively).

### 3.3. AFM imaging

The roughness is an important parameter in optical materials and in many cases there is a need for reducing the roughness of the substrate by introducing additive smooth primary layer for effective work of optically active materials deposited on their top [40]. For example, in lithography, the polyimide layer deposited on the non-porous lithium aluminum silicon oxide glass-ceramic reached the roughness at 0.2 nm level. The roughness of the substrate is especially important in thin

layers like an ultra-thin silicon nitride lightguide layer fabricated and described by Yakuhina et al. [41]. The authors used bilaterally polished semiconductor quartz wafers with a surface roughness  $R_a < 0.5$  nm. Smooth surface allowed forming layers of a waveguide structure with minimal roughness and, as a result, scattering at the interfaces was neglected.

The results of topographies of the analyzed samples measured with AFM are presented in Fig. 3 (the details on the coating's roughness parameters have been already reported by Startek et al. [29]). The (CF)0 and (CF)6 samples had very smooth surface with roughness lower than the PET foil ( $R_a$  below 1 nm in comparison to 1.4 nm). Slightly higher  $R_a$  value of 5.5 nm was observed for (CF)1. The surfaces' topographies were at similar levels as for polyfluoroalkyl-silica porous coatings on glass substrates with antireflection properties, that showed  $R_a$  parameter below 1 nm [42]. As compared to other antireflective coatings, the roughness values presented here were lower in comparison to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers deposited on glass using pulse deposition method where  $R_a$  value was equal to 10 nm [43]. The mesoporous silica coatings formed by a UV-radiation and deposited on polymeric substrate described by Ai et al. [25] showed excellent optical and mechanical properties with low roughness parameters ( $R_q$  of 0.57 nm that was similar as obtained for (CF)6). However, for the (CF)10 sample, roughness parameters reached much higher values of 78 nm and 63 nm of  $R_a$  and  $R_q$ , respectively. This sample, except the highest roughness parameters, had specific surface topography visible in the SEM images as well (Figs. 2(b) and 3), which significantly influenced the transmittance of the layer.

Histograms of the height distribution (Fig. 3) are related to the surface texture. The rough (CF)10 sample showed a significant asymmetry of the height distribution graph, that was also visible in the 3D image. The most homogeneous height distribution revealed to the (CF)0 and (CF)6 samples which also reached the lowest roughness.

### 3.4. XPS analysis

The acquired XPS survey spectra are presented in Fig. 4 and the atomic percentage of each element are shown on the graph in Fig. 5. It can be seen from the spectra that in the final layers the atomic percentage of each element was different in various samples. The scans presented in Fig. 4 showed the presence of Si2p, Si2s, C1s, O1s, and F1s signals. The crucial in the research is the amount of fluorine atoms in the surface layers, which increased proportionally with the length of the fluoroalkyl chain of the precursors. The (CF)1 and (CF)10 samples showed the lowest and the highest content of the fluorine atoms, respectively (Fig. 5). The percentage of atomic content of oxygen on the surface of the layers was the highest for the (CF)0 and (CF)1 samples and decreases consequently with the increase of the length of the fluorinated chain. A similar tendency as oxygen showed silicon and carbon (except the case of carbon in (CF)10), which amount decreased with the fluoroalkyl chains length. Based on the atomic concentration of the elements, the F:Si and F:C ratios were calculated and put on the graph presented in Fig. 5. The ratios of these elements obviously increased with the length of the fluoroalkyl chain. The survey spectra at the regions of F1s and C1s signals, showing clearly their intensity changes, are

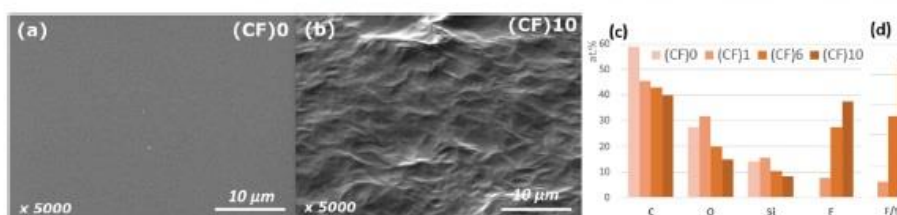


Fig. 2. SEM images of (CF)0 (a) and (CF)10 (b) coatings. Composition of samples (at.%) based on EDS analysis (c) and ratio between fluorine and silicon atoms (d).

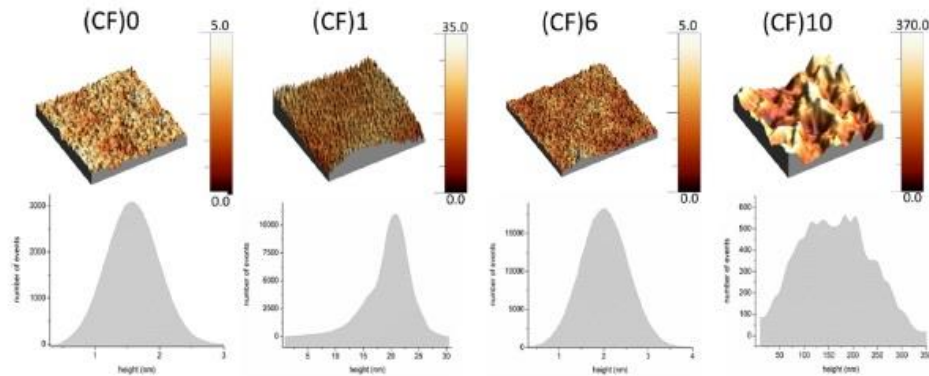


Fig. 3. AFM images of surface topography (top panels) and histograms of the height distribution graphs from surface roughness analysis (bottom panels) of coatings deposited on PET substrate.

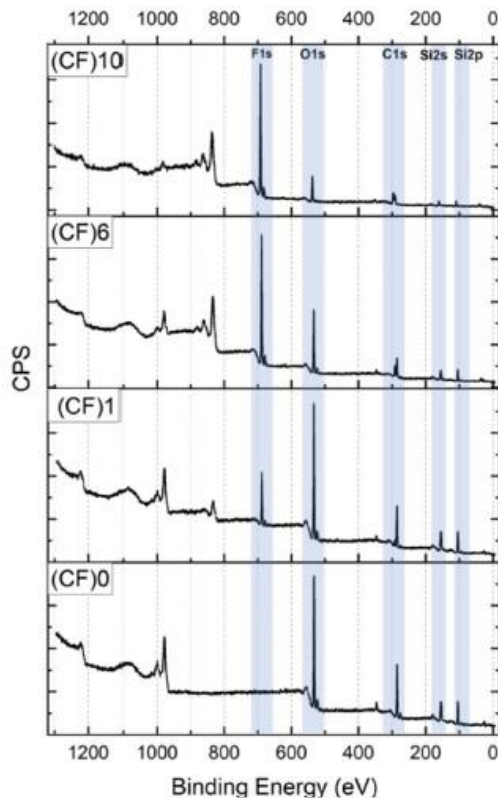


Fig. 4. XPS survey scans of all investigated samples.

presented in Figure A1 in the Supplementary material. The same tendencies in variation of samples composition were shown by the SEM-EDS analysis.

The deconvolution of the C1s and Si2p signals were performed as presented in Fig. 6. A shift (on the order of several eV) toward higher energies was observed due to polymer surface charging during the XPS measurements. The C1s spectra were calibrated before deconvolution by setting the major C-C peak at 284.7 eV [44]. The deconvolution of the C1s signals revealed up to four carbons (as in the case of the (CF)6 and (CF)10 samples) with different atomic concentrations. The C-C signal, as the main one, was located around 284.7 eV (at the same spectral range as  $\text{CH}_x$  group [44]). The  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-$ , and  $-\text{CF}_3$  group signals were located at around 287 eV, 292 eV, and 294 eV, respectively [45]. The (CF)0 sample showed two main carbon signals assigned to C-C (97.0 at.%) and  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  (3.0 at.%) bonds, respectively. The C1s peak of (CF)1 was divided into three components assigned to C-C (74.6 at.%),  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  (18.2 at.%), and  $-\text{CF}_3$  (7.2 at.%) bonds, respectively. The (CF)6 sample showed five deconvoluted peaks in the C1s region corresponding to C-C (56.1 at.%),  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  (6.4 at.%),  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  (3.3 at.%),  $-\text{CF}_2-$  (28.4 at.%), and  $-\text{CF}_3$  (5.8 at.%) bonds, respectively. The (CF)10 sample also showed five carbon signals C-C (19.3 at.%),  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  (21.3 at.%),  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  (12.3 at.%),  $-\text{CF}_2-$  (40.5 at.%), and  $-\text{CF}_3$  (6.5 at.%). The amount of the  $-\text{CF}_2$  bonds in total carbon bonds increased with the increasing length of the fluoroalkyl chain as seen for (CF)6 and (CF)10. This dependence proves the presence of built-in various fluoroalkyl chains in the surface layer.

The deconvolution of the Si2p signal exposed the presence of two different signals received from the Si-O and Si-C bonds at the range of 104–106 eV. The (CF)1 sample showed 78.5 at.% of Si-O bond and 21.5 at.% of Si-C bond. The (CF)6 sample exhibited difference in Si signal composition, where the Si-O bond registered the amount of 48.2 at.% and the Si-C appeared at 51.8 at.% level. For the (CF)10 sample, the Si2p peak composition indicated similar values to the (CF)1 sample, where the Si-O and Si-C bonds participation reached 67.4 at.% and 32.6 at.%, respectively. Due to the CPS intensity axis, samples (CF)6 and (CF)10 showed higher intensity of the Si2p signals in comparison to the (CF)0 and (CF)1 sample, which could be the result of a greater presence of these bonds on the surface.

### 3.5. Optical properties

Aiming to applications in such fields as flexible photonics or transparent packaging, transparency of the hybrid barrier coatings is an important factor [46–48]. Fig. 7a depicts the transmission and reflection spectra of the hybrid layers in comparison with the PET foil. Except the (CF)10 coating, the transmission and reflection spectra of the samples showed interference fringes which are usually observed in fairly



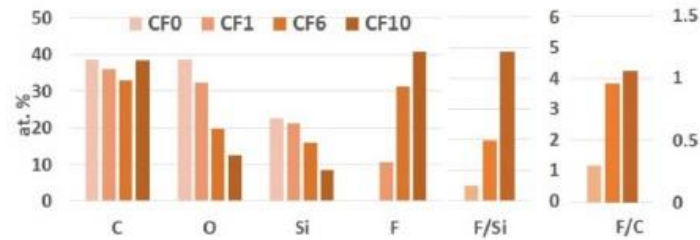


Fig. 5. Atomic percentage of selected elements in coatings with the P:Si and P:C ratios obtained from XPS analysis.

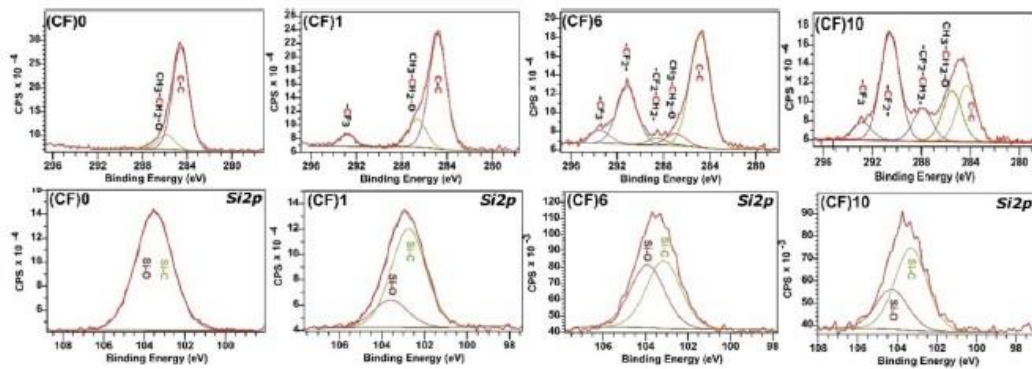


Fig. 6. Peak-fitted C1s and Si2p XPS spectra of all investigated samples.

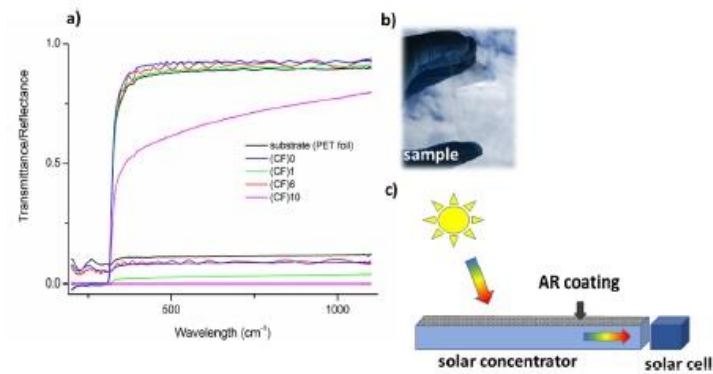


Fig. 7. Transmittance and reflectance spectra of coatings deposited on PET foil (a); picture of (CF)6 (b); and scheme of possible application (c).

homogeneous and smooth thin transparent layers [49,50]. These samples exhibited high transparency with transmittance from 88% to 92% in the 400–1100 nm spectral range and low roughness as discussed in section 3.3. In particular, the highest transparency (>90%) was obtained for the (CF)0 and (CF)6 samples (Fig. 7b) which had the lowest roughness parameters. The spectrum of the (CF)10 sample showed a significant decrease in transmittance which was below 70% in the visible range. This effect is mostly caused by the formation of a winkle-like structure and much higher surface roughness of the (CF)10 sample as revealed in the SEM and AFM images in Figs. 2b and 3, respectively.

The fluorinated polymers are widely used in optical structures due to their low refractive index values [51,52]. The current study also showed lower refractive indices of fluorinated samples in comparison to (CF)0 or dense silica. The RI values decreased with the increasing length of the fluoroalkyl chains, i.e. with the increasing number of fluorine atoms in the samples' structure (see Figure A2 in Supplementary material). Such relation was observed and described in hyperbranched fluorinated polymers, where the refractive indices and the fluorine contents showed linear relationship [53]. As discussed in Refs. [53,54], the introduction of fluorinated groups in such matrices induced 3D globular architecture

with higher branched structure, consequently lowering density of the materials. When the density of the material decreases, the refractive index also decreases as expressed by Lorentz-Lorenz equation [55]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{ap}{3} \quad (1)$$

where  $n$  is the refractive index of the material,  $\rho$  is the number density of constituent molecules of the material, and  $a$  is the mean molecular polarizability.

Such relation dependent on the samples density was noticed in the investigated coatings. Among all samples, (CF)10 with the highest content of fluorine atoms reached the lowest RI value equal to 1.3468 (at 633 nm) and the highest RI equal to 1.4354 was obtained for (CF)0 without F in the final structure (Table 3, Fig. A2). In other words, it has been demonstrated that the refractive index of the fluorinated silica coatings can be tuned in a wide dynamic range by simply changing the used precursor containing fluoroalkyl chains of a different length.

### 3.6. Wettability and surface free energy

The wettability depends on the surface roughness (structure) and chemical composition, so changes in these parameters affect the wettability. The importance of wettability properties in adhesion lies in the quality of adhesive bonding and coatings, which strongly depend on the spreading of materials on the substrate [56]. The surface energy is important in antistatic properties of fabricated coatings. The water contact angle was tested showing that all fabricated samples had hydrophobic character (Table 3). The WCA value for the bare substrate was equal to 80° while for the coating samples it showed values in the range of 103°–113° (as registered for the (CF)0 and (CF)10 samples, respectively) — the longer the fluoroalkyl chain in the precursor, the higher the hydrophobic character of the sample was observed. Moreover, the WCA was almost equal in the case of (CF)0 and (CF)1. According to the literature reports, structures containing branched alkyl chains are an alternative to fluorinated carbon compounds for hydrophobic coatings [57,58]. The (CF)0 sample contained branched and relatively long hydrocarbon chains  $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , while the (CF)1 sample additionally had shorter trifluoropropyl groups. The results would show that the content of the fluorine atoms (one  $-\text{CF}_2$  group in the precursor molecule) and the presence of a short carbon chain contributed to the WCA value at a similar level as the presence of longer and branched hydrocarbon chains.

The determination of the surface free energy allowed comparison of the dispersive and polar components of the SFE to show the influence of the particular component in the total SFE value for each layer. The highest value of the SFE was shown for the untreated polymeric substrate (PET foil) and reference sample (CF)0, which reach 31.5 mN/m and 26.7 mN/m, respectively (Table 3). It was observed that with the increase of the WCA, the SFE was decreasing, and the surface revealed more hydrophobic character. The (CF)10 sample had the lowest SFE reaching 10.8 mN/m, where the main force component was the dispersive one (9.99 mN/m). It is correlated with the presence of the longest nonpolar groups (fluoroalkyl chain) on the coating's surface [59], which are responsible for the dispersive forces. The (CF)6 sample showed a similar value of SFE but, at the same time, a 5° lower value of

WCA and slightly higher part of polar component (1.84 mN/m vs. 0.79 mN/m for (CF)10) most probably due to higher content of hydroxyl groups [29,59]. The higher dispersive component in SFE of (CF)6 than polar component part is attributed to a change in van der Waals and other non-site specific interactions between the coating surface and the measurement liquid [60,61]. The non-fluorinated (CF)0 sample with relatively high content of isooctyl groups showed the lowest share of the polar component but with relatively high SFE.

The surface polarity was in all cases lower than 20% of the total surface free energy, which meant that the wetting was driven by the weak dispersive molecular interactions [62]. In comparison, the surface energy properties of pure poly (tetrafluoroethylene) (PTFE), highly inert and non-polar material, obtained by Wood et al. applying Owens-Wendt method on a variety of commercial PTFE samples, showed total SFE of 18.0 mN/m and 0 mN/m for the polar component [62].

### 3.7. Perspective application

According to the literature and presented results, the fluorinated silica-based polymers are a promising class of high-performance materials that take advantage of the organic-inorganic network and strength of the carbon-fluorine bond to provide excellent durability, weather ability, chemical resistance, flexibility, and good optical properties [63].

Among the crucial properties of the described coatings, low roughness should be mentioned because it is an important parameter in optical materials allowing to achieve low scattering losses. The transmittance and hydrophobic properties may provide UV screening, lack of absorption in the visible range, and easy cleaning abilities, which are particularly important for devices working in environmental conditions.

Consequently, various types of applications may be considered for described structures. The most promising perspectives for such coatings are developing perovskite, flexible, or dye-sensitized solar cells, where structures on PET polymers were already proposed [2]. The materials could be used, for example, as antireflective coatings for solar concentrators (Fig. 7c) in dye-sensitized solar cells combined with low concentration systems. They are also suitable for other photovoltaic structures as antireflecting, protective, or barrier coatings, especially, in polymer and flexible solar cells or luminescent solar concentrators that need to be encapsulated to avoid degradation processes. Self-powered portable electronic devices may also take benefit from protective coatings. Eventually, one should also mention other optical structures or packaging materials, where barrier properties of the coating are important. This approach, based on a low-temperature sol-gel technique, may further result in a prospective reduction of production costs.

## 4. Conclusions

Hybrid organic-inorganic coatings have been fabricated on elastic polyethylene terephthalate foil. The Raman spectra proved that fluorinated organo-silicate networks have been formed. The EDS and XPS analyses showed the decrease the amount of the C, O, and Si elements, while the F element amount increased with the length of the fluoroalkyl chains of the precursors used for syntheses. The variation was clearly visible in the F:Si atomic ratio which was significantly increasing reaching ten times higher value for (CF)10 in comparison to (CF)1.

**Table 3**

Values of wettability (water contact angle, WCA), surface free energy (SFE) with dispersive and polar components, and refractive index of obtained coatings and PET substrate for comparison.

Sample	WCA (°)	SFE (mN/m)	Dispersive component (mN/m)	Polar component (mN/m)	Refractive index at 633 nm
PET	80 ± 0.5	31.50 ± 0.86	25.25	6.25	–
(CF)0	103 ± 0.6	26.71 ± 0.95	26.68	0.03	1.4354 ± 0.0108
(CF)1	102 ± 0.5	23.25 ± 0.76	22.76	0.49	1.4186 ± 0.0086
(CF)6	108 ± 0.6	10.81 ± 0.77	8.98	1.84	1.4014 ± 0.0044
(CF)10	113 ± 0.9	10.78 ± 0.69	9.99	0.79	1.3468 ± 0.0024



No direct relationship between the fluoroalkyl chain length and the roughness parameters has been observed. Most samples presented in this work (except (CF)10) showed smooth surfaces and high transparency (transmittance from 88% to 92% in 400–1100 nm) which could be particularly interesting in application as covering materials for optical structures or packaging. The fluorine content significantly modified the refractive indices of the materials — the RI value was decreasing with the fluorine concentration. Moreover, the water contact angle values increased and the surface free energy decreased with the increasing concentration of the fluorine atoms in the surface structure. The SFE of all samples showed low content of polar component, which should aid the cleaning of the coating surfaces.

The results presented in the article allowed to observe the relationship between the precursors used for the synthesis and the final properties of the produced coatings. The results make it easier to design functional coatings with the desired characteristics. The fabricated coatings bring promising properties for use in flexible photonics.

#### CRediT authorship contribution statement

**Kamila Startek:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, most of measurements, Writing – original draft, Visualization, Funding acquisition. **Sebastian Arabasz:** Methodology, Formal analysis, Investigation, of SEM and XPS measurements. **Allcja Bachmatuk:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript. **Anna Lukowiak:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

K. Startek acknowledges the Ministry of Science and Higher Education in Poland for financial support within "Application PhD programme" No. 7/DW/2017/01/1. The exchange of scientists was funded by CNR and PAS within the "Flexible Photonics" project for years 2020–2022. The Authors wish to thank MSc Krzysztof Lis from Lukaszewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development for Raman spectroscopy measurements.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111524>.

#### References

- [1] A. Chiasera, A. Szczyrek, L.T.N. Tran, K. Startek, O. Sayinger, S. Varas, C. Armellini, A. Chiappini, A. Carpentiero, D. Zonta, O.S. Bursi, R. Ramponi, M. Bollani, F. Scotognella, G. Macrelli, J. Krzak, G.C. Righini, M. Ferrari, A. Lukowiak, Flexible photonics: transform rigid materials into mechanically flexible and optically functional systems, *Proc. SPIE* 11682 (2021) 116820Q–116821Q/7, <https://doi.org/10.1117/12.2577860>.
- [2] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh, L. Arivazhagan, A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies, *Superlattice. Microsc.* 143 (2020) 106549, <https://doi.org/10.1016/j.splm.2020.106549>.
- [3] D. Corzo, G. Tostado-Blaquez, D. Baran, Flexible electronics: status, challenges and opportunities, *Front. Electron.* 1 (2020) 2, <https://doi.org/10.3389/felec.2020.594003>.
- [4] H. Kim, J.H. Ahn, Graphene for flexible and wearable device applications, *Carbon* N. Y. 120 (2017) 244–257, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.041>.
- [5] G.C. Righini, J. Krzak, A. Lukowiak, G. Macrelli, S. Varas, M. Ferrari, From flexible electronics to flexible photonics: a brief overview, *Opt. Mater.* 115 (2021) 111011, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111011>.
- [6] H. Li, Y. Cao, Z. Wang, X. Feng, Z. Wang, Z. Wang, X. Feng, X. Feng, Flexible and stretchable inorganic optoelectronics, *Opt. Mater. Express* 9 (2019) 4023, <https://doi.org/10.1364/OME.9.004023>.
- [7] S. Geiger, J. Michon, S. Liu, J. Qin, J. Ni, J. Hu, T. Gu, N. Lu, Flexible and stretchable photonics: the next stretch of opportunities, *ACS Photonics* 7 (2020) 2618–2635, <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00983>.
- [8] B. Corbett, R. Loi, W. Zhou, D. Liu, Z. Ma, Transfer print techniques for heterogeneous integration of photonic components, *Prog. Quant. Electron.* 52 (2017) 1–17, <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2017.01.001>.
- [9] S. Huang, M. Li, S.M. Garner, M.-J. Li, K.P. Chen, Flexible photonic components in glass substrates, *Opt. Express* 23 (2015) 22532, <https://doi.org/10.1364/OE.23.022532>.
- [10] A. Chiasera, O. Sayinger, E. Iacob, A. Szczyrek, S. Varas, J. Krzak, O.S. Bursi, D. Zonta, A. Lukowiak, G.C. Righini, M. Ferrari, Flexible photonics: RF-sputtering fabrication of glass-based systems operating under mechanical deformation conditions, in: S. Taccheo, M. Ferrari, J.I. Mackenzie (Eds.), *Fiber Lasers Glas. Photonics Mater. Through Appl. II*, SPIE, 2020, p. 3, <https://doi.org/10.1117/12.2551472>.
- [11] H.C. Vasconcelos, Optical waveguides based on sol-gel coatings, in: P. Steglich (Ed.), *Electromagn. Propag. Waveguides Photonics Microw. Eng.*, 2020, pp. 1–18, <https://doi.org/10.5772/intechopen.91993>, IntechOpen.
- [12] Y. Zhang, F. Gao, L. Gao, L. Hou, Y. Jia, Study of tri-layer antireflection coatings prepared by sol-gel method, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 62 (2012) 134–139, <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2697-7>.
- [13] K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica. I. The role of the starting compounds, *J. Non-Cryst. Solids* 81 (1986) 227–237, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90272-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90272-3).
- [14] H.K. Raut, A.S. Nair, S.S. Dinachali, V.A. Ganesh, T.M. Walsh, S. Ramakrishna, Porous SiO<sub>2</sub> anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 111 (2013) 9–15, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.023>.
- [15] D.B. Mahadik, R.V. Lakshmi, H.C. Barshilia, High performance single layer nanoporous antireflective coatings on glass by sol-gel process for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 61–68, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.023>.
- [16] H.L. Yang, L. Hao, J.N. Wang, Z.N. Zhang, X.P. Liu, L.J. Jiang, Self-cleaning and antireflective films for all-glass evacuated tube solar collectors, *Energy Procedia* 69 (2015) 226–232, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.026>.
- [17] G. Helsch, A. Mös, J. Deubener, M. Höland, Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 2191–2196, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.07.011>.
- [18] C. Agustín-Sánchez, M. Machado, J. Nohava, N. Yurrita, A. Sanz, M. Brizuela, O. Zubillaga, A. Terzjak, Mechanical properties and field performance of hydrophobic antireflective sol-gel coatings on the cover glass of photovoltaic modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 216 (2020) 110694, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110694>.
- [19] M. Hikiita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups, *Langmuir* 21 (2005) 7299–7302, <https://doi.org/10.1021/la050901r>.
- [20] H.J. Jeong, D.K. Kim, S.B. Lee, S.H. Kwon, K. Kadono, Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane, *J. Colloid Interface Sci.* 235 (2001) 130–134, <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7313>.
- [21] D. Heiman-Burstein, A. Dotan, H. Dodiuk, S. Kenig, Hybrid sol-gel superhydrophobic coatings based on alkyl silane-modified nanosilica, *Polymers* 13 (2021) 1–15, <https://doi.org/10.3390/polym13040539>.
- [22] F.V. Drozdov, A.L. Krapivko, G.V. Cherkasov, L.L. Gervits, N.A. Yashtulov, A. A. Kalinina, A.M. Muzafarov, Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: fast, simple and ecologically safe synthesis in active media, *J. Organomet. Chem.* 921 (2020) 121398, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121398>.
- [23] H. Lin, C. Rosu, L. Jiang, V.A. Sundar, V. Breedveld, D.W. Hess, Nonfluorinated superhydrophobic chemical coatings on polyester fabric prepared with kinetically controlled hydrolyzed methyltrimethoxysilane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 15368–15378, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02471>.
- [24] J. Kwon, H. Jung, H. Jung, J. Lee, Micro/nanostructured coating for cotton textiles that repel oil, water, and chemical warfare agents, *Polymers* 12 (2020) 1826, <https://doi.org/10.3390/polym12081826>.
- [25] L. Ai, J. Zhang, X. Li, X. Zhang, Y. Lu, W. Song, Universal lower-temperature process for preparation of multifunctional high-performance antireflective mesoporous silica coatings on transparent polymeric substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 4993–4999, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17584>.
- [26] T. Ren, J. He, Substrate-versatile approach to robust antireflective and superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning property in varied environments, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 34367–34376, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11116>.
- [27] X. Huang, Y. Yuan, S. Lin, L. Zhang, R. Hong, Preparation of hydrophobic broadband antireflective SiO<sub>2</sub> coating on flexible poly(methyl methacrylate) substrates, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 538 (2018) 519–525, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.027>.
- [28] B. Wang, J.S. Price, N.C. Giebink, Durable broadband ultralow index fluoropolymer antireflection coatings for plastic optics, *Optica* 4 (2017) 239–242, <https://doi.org/10.1364/OPTICA.4.000239>.
- [29] K. Startek, A. Szczyrek, T.N.L. Tran, J. Krzak, A. Bachmatuk, A. Lukowiak, Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on



- flexible polymeric foil, *Coatings* 11 (2021) 573, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>.
- [30] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747, <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [31] M. Mihelcic, L. Stemenik Perse, E. Sest, I. Jerman, C. Ghiliani, G. Di Carlo, M. Lavorgna, A.K. Surca, Development of solvent- and water-borne fluoropolymer protective coatings for patina-free bronze discs, *Prog. Org. Coating* 125 (2018) 266–278, <https://doi.org/10.1016/j.PORGCOAT.2018.09.014>.
- [32] A. Jitiani, G. Amatucci, L.C. Klein, Organic-inorganic sol-gel thick films for humidity barriers, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 2084–2090, <https://doi.org/10.1557/JMR.2008.0283>.
- [33] U. Posset, K. Gigant, G. Schottner, L. Baia, J. Popp, Structure-property correlations in hybrid sol-gel coatings as revealed by Raman spectroscopy, *Opt. Mater.* 26 (2004) 173–179, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.11.018>.
- [34] K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, L. Baia, W. Kiefer, J. Popp, Inorganic-organic cross-linking in UV curable hard coats based upon vinyltriethoxysilane-tetraethoxysilane-polyfunctional acrylate hybrid polymers: a Raman spectroscopic study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer, 2003, pp. 369–373, <https://doi.org/10.1023/A:1020708812385>.
- [35] K. Emmert, S. Amberg-Schwab, F. Braca, A. Bazzichi, A. Cecchi, F. Somorowsky, bioORMOCER®—compostable functional barrier coatings for food packaging, *Polymers* 13 (2021) 1257, <https://doi.org/10.3390/polym13081257>.
- [36] T. Shimoaka, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, T. Hasegawa, Study of perfluoroalkyl chain-specific band shift in infrared spectra on the chain length, *J. Phys. Chem.* 121 (2017) 8425–8431, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08940>.
- [37] M.J. Hannon, F.J. Boerio, J.L. Koenig, Vibrational analysis of polytetrafluoroethylene, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2829–2836, <https://doi.org/10.1063/1.1671471>.
- [38] M. Oubaha, R. Copperwhite, C. Boothman, A. Ovsianikov, R. Kiyari, V. Purlys, M. O'Sullivan, C. McDonagh, B. Chichkov, R. Gadonas, B.D. MacCraith, Influence of hybrid organic-inorganic sol-gel matrices on the photophysics of amino-functionalized UV-sensitizers, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 400–408, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4853-1>.
- [39] A.B. Mohammad Giasuddin, D.W. Britt, Monitoring silane sol-gel kinetics with in-situ optical turbidity scanning and dynamic light scattering, *Molecules* 24 (2019) 2931, <https://doi.org/10.3390/molecules24162931>, 16.
- [40] I. Nedelcu, R.W.E. Van De Kruijs, A.E. Yakshin, G. Von Blanckenhagen, C. Zeiss, F. Bijkerk, Reflectivity and surface roughness of multilayer-coated substrate recovery layers for EUV lithographic optics, *Opt. Eng.* (2007) 6517, <https://doi.org/10.1117/1.2939403>.
- [41] A. Yakubina, A. Kadokhin, V. Svetukhin, D. Gorelov, S. Generalov, V. Amelichev, Investigation of side wall roughness effect on optical losses in a multimode Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> waveguide formed on a quartz substrate, *Photonics* 7 (2020) 1–9, <https://doi.org/10.3390/photronics7040104>.
- [42] C. Agustin-Sáenz, M. Machado, A. Tercjak, Polyfluoroalkyl-silica porous coatings with high antireflection properties and low surface free energy for glass in solar energy application, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020) 144864, <https://doi.org/10.1016/j.APSUSC.2019.144864>.
- [43] H. Korhonen, A. Syyaluoto, J.T.T. Leskinen, R. Lappalainen, Optically transparent and durable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for harsh environments by ultra short pulsed laser deposition, *Opt. Laser. Technol.* 98 (2018) 373–384, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.050>.
- [44] G. Beaman, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, New York, 1993, <https://doi.org/10.1021/ED0709A25.5>.
- [45] K. Ellinas, S.P. Pujari, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, A. Tseripi, H. Zuilhof, E. Gogolides, Plasma micro-nanotextured, scratch, water and hexadecane resistant, superhydrophobic, and superamphiphobic polymeric surfaces with perfluorinated monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, American Chemical Society, 2014, pp. 6510–6524, <https://doi.org/10.1021/am5000432>.
- [46] B. Sabo, T. Betica, N. Keles, D. Kovacevic, M. Brozovic, The impact of packaging transparency on product attractiveness, *J. Graph. Eng. Des.* 8 (2017) 5–9, <https://doi.org/10.24867/JGED-2017-2-005>.
- [47] A. Benali, J.-B. Claude, N. Granchi, S. Checucci, M. Bouabdellouani, M. Zazoui, M. Bollani, M. Salvalaglio, J. Wenger, L. Favre, D. Grosso, A. Ronda, I. Berbezier, M. Gurioli, M. Abbarchi, Flexible photonic devices based on dielectric antennas, *J. Phys. Photonics* 2 (2020), 015002, <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab6713>.
- [48] G.C. Righini, A. Szczurek, J. Krzak, A. Lukowiak, M. Ferrari, S. Varas, A. Chiasera, Flexible photonics: where are we now?, in: 2020 22nd Int. Conf. Transparent Opt. Networks IEEE, 2020, pp. 1–4, <https://doi.org/10.1109/ICTON51198.2020.9203092>.
- [49] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, *Mater. Sci. Pol.* 25 (2007) 709–718.
- [50] L. Bhira, H. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier, J. Salardenne, N. Barreaux, J. C. Bernede, Structural and photoelectrical properties of sprayed β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 181 (2000) 427–435, [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200010\)181:2<427::AID-PSSA427>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200010)181:2<427::AID-PSSA427>3.0.CO;2-P).
- [51] H. Sawada, T. Suzuki, H. Takashima, K. Takishita, Preparation and properties of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomeric nanoparticles - a new approach to facile creation of a completely superhydrophobic coating surface with these nanoparticles, *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 1569–1574, <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1926-7>.
- [52] B.T. Liu, W. De Yeh, W.H. Wang, Preparation of low refractive index fluorinated materials for antireflection coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) 1615–1619, <https://doi.org/10.1002/app.32539>.
- [53] M. Miyasaka, N. Koike, Y. Fujiwara, H. Kudo, T. Nishikubo, Synthesis of hyperbranched fluorinated polymers with controllable refractive indices, *Polym. J.* 43 (2011) 325–329, <https://doi.org/10.1038/pj.2010.134>.
- [54] B. Voit, New developments in hyperbranched polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 38 (14) (2000) 2505–2525, [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000715\)38:14<2505::AID-POLA10>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000715)38:14<2505::AID-POLA10>3.0.CO;2-8).
- [55] Y. Liu, P.H. Daum, Relationship of refractive index to mass density and self-consistency of mixing rules for multicomponent mixtures like ambient aerosols, *J. Aerosol Sci.* 39 (11) (2008) 974–986, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.06.006>.
- [56] N. Slepickova Kasalkova, P. Slepicka, Z. Kolska, V. Svorcik, Wettability and other surface properties of modified polymers, in: M. Aliofkhazraei (Ed.), *Wetting and Wettability*, Intech, 2015, <https://doi.org/10.5772/60824>.
- [57] M. Wolfs, T. Darmanin, F. Guittard, Effect of hydrocarbon chain branching in the elaboration of superhydrophobic materials by electrodeposition of conducting polymers, *Surf. Coating. Technol.* 259 (2014) 594–598, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.025>.
- [58] S. Alexander, G.N. Smith, C. James, S.E. Rogers, F. Guittard, M. Sagisaka, J. Eastoe, Low-surface energy surfactants with branched hydrocarbon architectures, *Langmuir* 30 (2014) 3413–3421, <https://doi.org/10.1021/LA500332S>.
- [59] X. Wang, H. Zhao, Y. Cao, Y. Su, H. Hui, J. Shen, Surface free energy and microstructure dependent environmental stability of sol-gel SiO<sub>2</sub> antireflective coatings: effect of combined vapor phase surface treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 555 (2019) 124–131, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.056>.
- [60] F.M. Fowkes, Surface effects of anisotropic London dispersion forces in n-alkanes, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 510–512, <https://doi.org/10.1021/j100442a011>.
- [61] M. Żenkiewicz, Methods for the calculation of surface free energy of solids, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 24 (2007) 137–145.
- [62] D.L. Wood, C. Rulison, R.L. Borup, Surface properties of PEMFC gas diffusion layers, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B195, <https://doi.org/10.1149/1.3261850>.
- [63] G. Griffini, S. Turri, Polymeric materials for long-term durability of photovoltaic systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43080, <https://doi.org/10.1002/APP.43080>.

*Supplementary material*

**Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on flexible substrate**

Kamila Startek<sup>1,2,\*</sup>, Sebastian Arabasz<sup>1</sup>, Alicja Bachmatiuk<sup>1</sup>, Anna Lukowiak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lukasiewicz Research Network—PORT Polish Center for Technology Development, ul. Stablowicka 147, 50-066 Wrocław, Poland

<sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, ul. Okolna 2, 50-422 Wrocław, Poland

\* Correspondence: Kamila.Startek@port.lukasiewicz.gov.pl (K.S.)

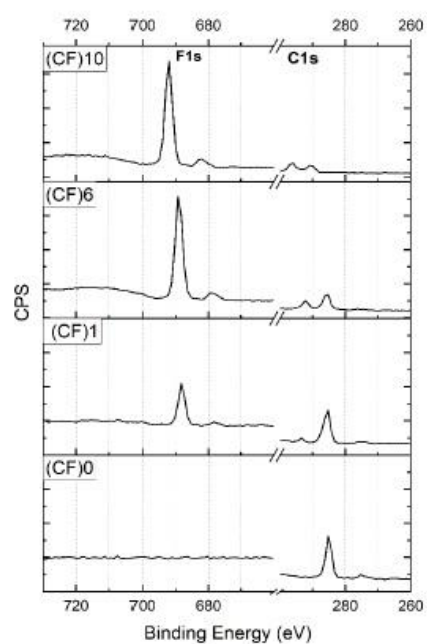


Figure A1. Comparison of F1s and C1s components' intensities in XPS spectra of investigated coatings.

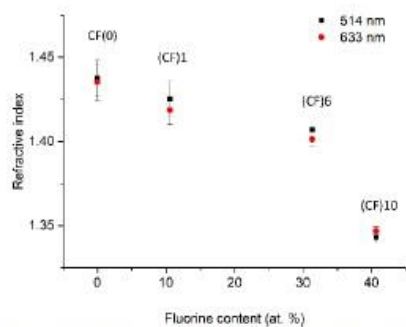


Figure A2. Relationship between the refractive indices (at selected wavelength of 514 nm and 633 nm) and fluorine content (at.% obtained from the XPS analysis) of the coatings.



## 10. Dorobek i doświadczenie naukowe

### Publikacje:

- 1) **K. Startek**, M. Kargol, F. Granek, "Silica-based transparent barrier layers for solar cells application", *Materials Today: Proceedings* 3 (2016) 2617-2622, DOI:10.1016/j.matpr.2016.06.004;
- 2) **K. Startek**, J. Marczak, A. Lukowiak, "Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers", *Polymer* 195 (2020) 122437, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122437>;
- 3) M. Fiedot-Toboła, P. Suchorska-Woźniak, **K. Startek**, O. Rac-Rumijowska, R. Szukiewicz, M. Kwoka, H. Teterycz, „Correlation between microstructure and chlorinesensitive properties of zinc oxide”, *Sensors* 20(23) (2020) 6951, <https://doi.org/10.3390/s20236951>;
- 4) **K. Startek**; A. Szczurek; T.N.L. Tran; J. Krzak; A. Bachmatiuk; A. Lukowiak, "Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on flexible polymeric foil", *Coatings* 11 (2021) 573, <https://doi.org/10.3390/coatings11050573>;
- 5) A. Chiasera, A. Szczurek, L. T. N. Tran, **K. Startek**, O. Saynger, S. Varas, C. Armellini, A. Chiappini, A. Carpentiero, D. Zonta, O. S. Bursi, R. Ramponi, M. Bollani, F. Scotognella, G. Macrelli, J. Krzak, G. C. Righini, M. Ferrari, A. Lukowiak, "Flexible photonics: transform rigid materials into mechanically flexible and optically functional systems", *Proceedings Volume 11682, Optical Components and Materials XVIII; 116820Q* (2021), <https://doi.org/10.1117/12.2577860>;
- 6) W. Stawiński, K. Wal, **K. Startek**, "Use of nanomaterials for heavy metal remediation", rozdział w: "Remediation of Heavy Metals", Inamuddin, M.I. Ahamed, E. Lichtfouse, T. Altalhi (Red.), Springer (2021), DOI: 10.1007/978-3-030-80334-6;
- 7) **K. Startek**, S. Arabasz, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak, "Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on flexible substrate", *Optical Materials* 121 (2021) 111524.

## Wystąpienia konferencyjne

### Własne (plakaty):

- 1) "Silica-based transparent barrier layers for solar cells application" **K. Startek**, M. Kargol, F. Granek, 6th international conference on Advanced NanoMaterials - ANM 20-22.07.2015, Aveiro, Portugalia
- 2) "Laser-modified silica-based barrier layers for water barrier applications", **K. Startek**, P. Kozioł, T. Baraniecki, M. Kargol, F. Granek, European Materials Research Society – E-MRS Fall Meeting 19-22.09.2016, Warszawa, Polska
- 3) "Hybrid barrier layers with lower oxygen permeability", **K. Startek**, J. Marczak, A. Łukowiak, Oxygenalia 10-14.10.2018, Wilno, Litwa
- 4) "Sol-gel barrier layers with lower oxygen permeability", **K. Startek**, J. Marczak, A. Łukowiak, XX International Sol-Gel Conference, 25-30.08.2019, Sankt Petersburg, Rosja
- 5) "Sol-gel barrier layers with lower oxygen permeability", **K. Startek**, J. Marczak, A. Łukowiak, XV International Conference on Molecular Spectroscopy, 15-19.09.2019, Wojanów, Polska
- 6) "Hybrid sol-gel layers on elastic substrate with potential use in photonics", **K. Startek**, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak, preATAM2020, 13-15.10.2020, Wrocław, Polska

### Współautorstwo:

- 1) Plakat – "Lanthanide-based luminescent materials" M. Wilk-Kozubek, M. Kargol, **K. Startek**, J. Cybinska, Polish Scientific Network, WCB Eit+ Wrocław, 2016
- 2) Plakat – "Evaluation of barrier properties of SiO<sub>2</sub> and GO in electrical calcium test" M. Morawski, **K. Startek**, M. Łysień, M. Dusza, F. Granek, European Materials Research Society – E-MRS Fall Meeting 19-22.09.2016, Warszawa
- 3) Referat – "Degradation studies of flexible organic solar cells with low-cost silica-based sol-gel barrier layer" M. Dusza, **K. Startek**, M. Morawski, M. Kargol, W. Streck, F. Granek, ISOS-9 – International Summit on Hybrid and Organic PV Stability, ISOS-9, Freiburg, 2016

- 4) Plakat - "Correlation between microstructure and gas sensitive properties of zinc oxide", M. Fiedot-Toboła, P. Suchorska-Woźniak, **K. Startek**, O. Rac-Rumijowska, R. Szukiewicz, M. Kwoka, H. Teterycz, 42nd International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland 2018 Conference, Gliwice
- 5) Referat - A. Łukowiak, **K. Startek**, et al., "Sol-gel synthesis route to mixed-metal oxides", Oxygenalia 2018, Wilno, Litwa
- 6) Referat - "Glass photonics: advancements and perspectives" A. Chiasera, A. Szczurek, **K. Startek**, O. Sayginer, L. Thi Ngoc Tran, M. Bollani, S. Varas, A. Carpentiero, C. Armellini, A. Chiappini, L. Zur, W. Blanc, B. Boulard, P. Gluchowski, D. Zonta, O. Bursi, J. Krzak, A. Lukowiak, G. C. Righini, M. Ferrari, ICTON 2020, 16th International Conference on Transparent Optical Networks, 19-23.07.2020, konferencja on-line; wykład proszony
- 7) Referat - "Flexible photonics: transform rigid materials into mechanically flexible and optically functional systems", A. Chiasera, A. Szczurek, L. T. N. Tran, **K. Startek**, O. Saynger, S. Varas, C. Armellini, A. Chiappini, A. Carpentiero, D. Zonta, O. S. Bursi, R. Ramponi, M. Bollani, F. Scotognella, G. Macrelli, J. Krzak, G. C. Righini, M. Ferrari, A. Lukowiak, SPIE OPTO, 2021, konferencja on-line
- 8) Referat - "Luminescent bioactive nanoglasses and graphene-based composites", A. Lukowiak, M. Fandzloch, K. Halubek-Gluchowska, Y. Gerasymchuk, L. Tahershamsi, **K. Startek**, B. Borak, SPIE Photonics West 2021, 6-11.03.2021, konferencja on-line
- 9) Referat - "Photonic glass systems fabricated by RF sputtering on flexible substrates" A. Chiasera, O. Sayginer, E. Iacob, A. Szczurek, **K. Startek**, L.T.N. Tran, S. Varas, J. Krzak, OS. Bursi, D. Zonta, A. Lukowiak, GC. Righini, M. Ferrari, CLEO/Europe-EQEC 2021 - wykład proszony
- 10) Referat - "Photonic glass ceramics for frequency conversion" L.T.N. Tran, **K. Startek**, O. Sayginer, S. Varas, C. Armellini, A. Chiappini, A. Carpentiero, M. Bollani, F. Scotognella, M. Ferrari, GC. Righini, P. Gluchowski, A. Lukowiak, A. Chiasera, MCARE 2021, Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy, 19-22.07.2021, konferencja on-line, wykład proszony

## **Udział w projektach**

- 1) "Elastyczne polimerowe ogniwa słoneczne z ulepszoną długookresową stabilnością", LIDER, LIDER/09/129/L-3/11/NCBR/2012, 01.2014 - 08.2016;
- 2) "Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach", zadanie „Opracowanie metodyki barwnego znakowania szklanych materiałów konstrukcyjnych metodą rozpylania magnetronego” NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08), 2015;
- 3) „Opracowanie innowacyjnej technologii personalizacji poliwęglanowych blankietów państwowych dokumentów”, 2017-2020, projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach konkursu nr 8/2016;
- 4) „Flexible photonics” polsko-włoski wspólny projekt wymiany osobowej na lata: 2020–2022, w ramach porozumienia o współpracy naukowej między Polską Akademią Nauk i Consiglio Nazionale delle Ricerche;
- 5) „Opracowanie technologii karbonizacji surowców organicznych przy wykorzystaniu technologii mikrofalowych do wdrożenia innowacyjnego procesu produkcji węgla aktywnych”; numer projektu: RPDS.01.02.01-02-0062/20; RPO WD; 04.2021-04.2022.

## **Wyróżnienia**

Nagrodzona w konkursie na sfinansowanie udziału oraz zakwaterowania podczas konferencji XX International Sol-Gel Conference, 25-30.08.2019, Sankt Petersburg, Rosja.