

УДК: 544.70.023.2: 544.722.132
DOI: 10.15587/2313-8416.2016.80162

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

© А. В. Клишин, А. В. Миронюк, В. А. Дудко, Д. В. Баклан, В. П. Чашка-Ратушный,
Д. В. Тарасенко

В статье было исследовано создание супергидрофобной стохастической структуры на основе частичек кремнеземного наполнителя и стиролбутилметакрилового полимера. Были найдены критические концентрации в композиции наполнителей, которые отличались размером частиц и модификацией поверхности. Определен оптимальный состав для получения устойчивого супергидрофобного состояния Касси из раствора методом нанесения аппликатором

Ключевые слова: супергидрофобная поверхность, кремнеземный наполнитель, угол смачивания, угол скатывания, шероховатость поверхности

Formation of stochastic superhydrophobic structures based on the particles of fumed silica and styrene butyl methacrylic polymer were investigated in this article. Critical concentration of the filler composition with different size of the particles and surface modification was found. Optimal composition for obtaining a stable Cassie superhydrophobic state from solution by coating with applicator was developed

Keywords: superhydrophobic surface, fumed silica; contact angle, sliding angle, surface roughness

1. Введение

Супергидрофобные поверхности обладают уникальными водоотталкивающими свойствами, на их основе получен ряд самоочищающихся, антиобледенительных, водоотталкивающих и других функциональных покрытий.

На данный момент механизм достижения супергидрофобного эффекта поверхностей изучен достаточно хорошо, что позволяет проектировать покрытия с устойчивой гидрофобностью. [1] Однако, существующие подходы позволяют создавать покрытия небольших размеров, что обусловлено масштабным ограничением таких способов как лазерная абляция, газоплазменное травление [2], электрохимическое травление [3] на подложках материалов только нескольких типов. Этот фактор сдерживает широкое применение супергидрофобных поверхностей в таких областях как, например, производство конструкционных материалов, антикоррозионных покрытий, изделий из пластика. [4] Указанная проблема может быть решена за счёт использования стохастических структур [5], в которых формирующий поверхность материал исполняет роль наполнителя в полимерном композите, для достижения супергидрофобного эффекта.

К настоящему моменту, такие структуры исследованы недостаточно, хотя подходы к созданию подобных материалов существуют. Обычно работы, посвящённые этой тематике, носят узконаправлен-

ный характер и решают проблему получения оптимума супергидрофобности в отдельно взятой системе, без получения более общих закономерностей. В данной работе рассматривается закономерность формирования критической концентрации наполнителя, после наступления которой достигается устойчивая супергидрофобность, от удельной поверхности таких наполнителей. Эта закономерность в дальнейшем значительно облегчит составление ряда рецептов супергидрофобных покрытий и выбор исходных компонентов для них.

2. Литературный обзор

Основными факторами, определяющими возникновение супергидрофобного эффекта, являются геометрия поверхности и её начальная гидрофобность. Влияние геометрии поверхности на эффект широко исследовано, в частности в работах Касси, Вентцеля, Бушана и Носовски.

На данный момент считается, что возможны два принципиально различных состояния системы поверхность–капля жидкости, в которых достигается супергидрофобный эффект:

1. Состояние Касси [6], в котором подложка контактирует с жидкостью только вершинами выступов, а в пустотах системы находится газ (рис. 1, а).

2. Состояние Вентцеля [7], в котором контакт с подложкой происходит по всей её поверхности и заполненных газом пустот нет (рис. 1, б).

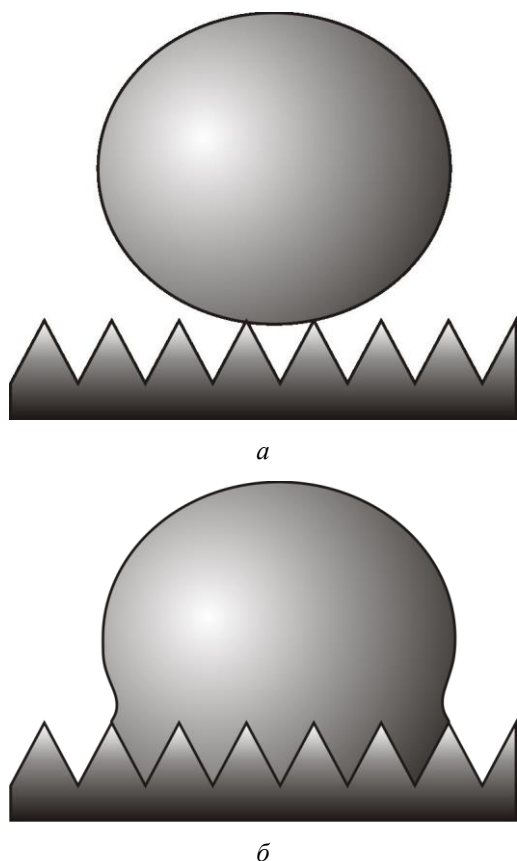


Рис. 1. Типы взаимодействия капли воды с супергидрофобными поверхностями: *a* – состояние Касси; *б* – Состояние Вентцеля

Объединенное уравнение (1) для описания этих состояний учитывает параметр шероховатости поверхности, а также долю поверхности, контактирующей непосредственно с каплей [8].

$$\cos \theta^* = f_1 \cdot r \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2, \quad (1)$$

где θ^* – угол смачивания структурированной поверхности жидкостью, град.; θ_1 – угол смачивания аналогичной плоской поверхности жидкостью, град.; θ_2 – угол смачивания жидкостью газообразной фазы, град.; f_1 и f_2 – доли площади взаимодействия твёрдое тело – жидкость и газ – жидкость соответственно, сумма долей равна единице.

Следовательно, угол смачивания структурированной поверхности будет увеличиваться при увеличении шероховатости и снижении доли площади взаимодействия жидкость–твёрдое тело.

Характеристикой устойчивого состояния Касси является так называемый угол скатывания – угол

расположения поверхности к горизонту, при котором капля перестает покоиться на поверхности и начинает движение [9]. Этот параметр косвенно связан с величиной f_1 из уравнения (1). В идеальном состоянии Касси он будет стремиться к 0° , а в состоянии Вентцеля, когда капля проникла в неровности рельефа поверхности, к исчезновению подвижности капли даже при значениях угла 90° .

Известно, что в ряде работ системы с высокими значениями угла смачивания получены из растворов с использованием гидрофобизированного кремнезема [10, 11]. Это обусловлено подходящим для достижения состояния Касси размером частиц этого материала и относительной лёгкостью введения его в полимерные матрицы. Этот материал был выбран в качестве модельного в данной работе для получения общих закономерностей зависимости свойств поверхности покрытий, полученных из растворов, от характеристик частиц наполнителя.

Существующие исследования ограничиваются рассмотрением отдельных видов композиций, состав которых адаптирован под соответствующие цели. Это существенно ограничивает возможности подбора оптимального наполнителя для супергидрофобных покрытий на основе полимеров и обуславливает необходимость получения более общих закономерностей для решения данной проблемы.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является установление взаимосвязи между параметрами частичек кремнеземного наполнителя и показателями супергидрофобности соответствующих покрытий: углом смачивания водой и углом скатывания капли.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- определён тип частиц наполнителей и их удельная поверхность;
- получены зависимости угла смачивания покрытий методом сидящей капли от массового соотношения в системе полимер-наполнитель;
- исследован характер поверхности полученных покрытий;
- установлены значения угла скатывания для ряда покрытий на основе исследованных наполнителей.

4. Материалы и методы исследования

В качестве наполнителей в работе выбраны гидрофобизированные аэросилы (Evonik industries) с различной удельной поверхностью. Марки аэросилов и их удельная поверхность представлены в табл. 1:

Таблица 1

Удельная поверхность аэросилов			
Марка	Удельная поверхность, м ² /г	Гидрофобизатор	Средний размер частиц, нм
R 106	250	октамеилциклотетрасилоксан (D4)	7
R 202	100	полидиметилсилоксан	14
R 7200	150	метакрилсилан	12
R 9200	170	диметилдихлорсилан	12
D 17	100	диметилдихлорсилан	10000

В качестве полимерной матрицы композита использован стиролбутилметакриловый полимер (Neocryl, DSM Neoresins). В качестве растворителей – ксилол и этилацетат.

Композиции приготавливались в кварцевых емкостях с магнитной мешалкой и наносились на стеклянные субстраты при помощи аппликатора. Значения угла смачивания водой методом сидящей капли с точностью до $\pm 3^\circ$ определялись при помощи микроскопа (Konus Academy 5304) с интегрированной usb-камерой (DCM H-510, ScoreTek) в интерфейсе программы ScorePhoto. С помощью этой же системы получены фотографии поверхностей в проходящем свете.

5. Результаты и обсуждение

Использованные в работе наполнители значительно отличаются друг от друга по структуре своих частиц. Так частицы материалов Aerosil R 106 и R 202 – слабо связанные вандерваальсовскими силами агломераты первичных частиц, Aerosil R 7200 и R 9200 – структурно-модифицированные (направленно агрегированные) первичные частицы с размером агрегатов от 150 до 300 нм. Sipernat D 17 – силикагель, полученный золь-гель технологией с большими первичными частицами с развитой внутренней структурой. При этом удельная поверхность материалов разных классов достаточно близка, что позволяет оценить влияние конфигурации частиц на поверхностные свойства композитов на их основе.

Получены зависимости угла смачивания материалов от содержания акрилового полимера в системе (рис. 2).

Как видно из рис. 2, все кривые имеют приблизительно один и тот же типичный характер: первый участок кривой с плато характеризуется супергидрофобным состоянием материала, второй участок – резкое снижение угла смачивания водой является переходным и третий участок – угол смачивания поверхности материала, на котором близок к углу смачивания матричного полимера. Нелинейность третьего участка объясняется наличием шероховатостей, выступов на поверхности композита, обусловленных наличием частиц под достаточно толстым слоем матрицы. Частицы при этом находятся в полностью смоченном полимером состоянии, так что контактирующая с такой поверхностью вода взаимодействует, по сути, с пологими неровностями на поверхности стиролбутилметакрилата.

Из трёх исследованных групп наибольшей протяжённостью первого участка характеризуется группа агломерированных наполнителей (R 202, R106 (рис. 2, а) – до 60 %, менее протяжённый первый участок (до 40 масс. %) имеет силикагель Sipernat D 17 (рис. 2, в), наименее выражен этот участок у материала с агрегированными частицами Aerosil R 9200 (рис. 2, б).

Вероятно, это может найти объяснение в том, что в случае агломерированных частиц при формировании покрытий из раствора частицы распределяются сравнительно равномерно как в объёме, так и в поверхностном слое. В то же время, агрегаты, имеющие

вытянутую разветвлённую структуру, при равномерном распределении в объёме будут обеспечивать выход на поверхность значительно меньшего количества частиц. Поверхность частиц гидрофобизированного силикагеля за счёт своей сложной шероховатой структуры сама по себе обеспечивает супергидрофобность композиции, которая в таком случае имеет двухуровневую иерархическую структуру: наноразмерная неровность обуславливается рельефом частиц, а микроразмерная – выходом самих частиц на поверхность материала.

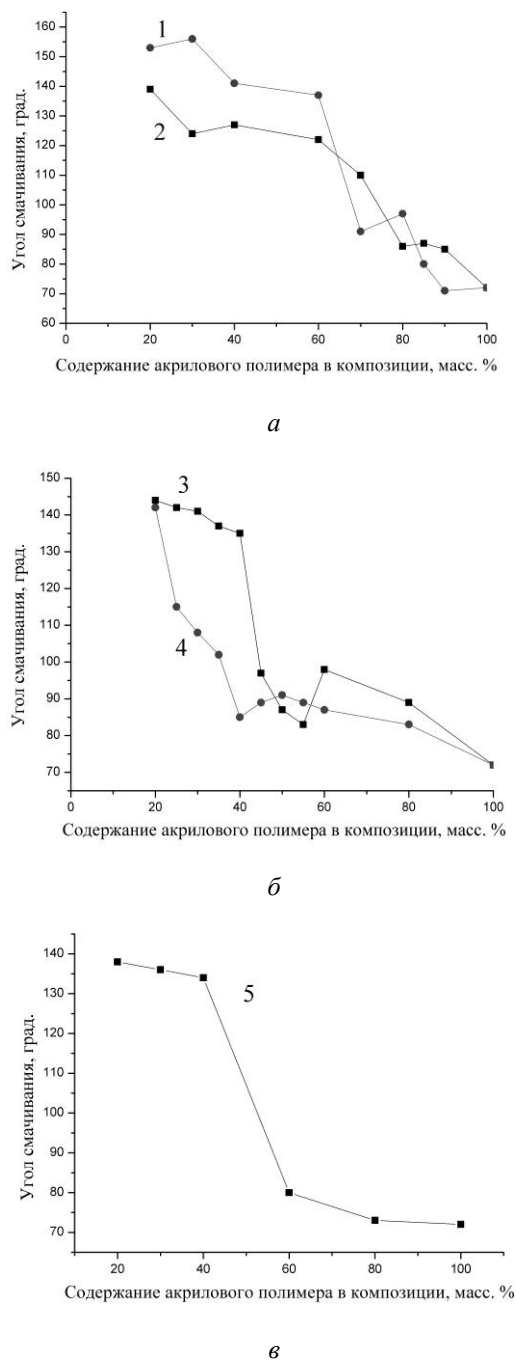


Рис. 2. Зависимость угла смачивания поверхности композиций от их состава: а – материалы с агломератами первичных частиц; б – материалы с агрегатами первичных частиц; в – силикагель; 1 – наполнитель Aerosil R 202, 2 – R 106, 3 – R 7200, 4 – R 9200, 5 – Sipernat D 17

Значение углов скатывания для композиций может служить критерием наличия наноразмерного рельефа, согласно МакКарти. Низкие значения угла скатывания соответствуют такому состоянию, в котором вся капля по поверхности контакта находится в состоянии Касси. При наличии дефектных мест в структуре, система переходит в состояние Вентцеля, что сопровождается значительным повышением угла скатывания.

Определение углов скатывания осложняется неравномерной морфологией поверхности покрытий на макроразмерном уровне, а именно, наличием усачных трещин (рис. 3).

Структура трещин на поверхности покрытий значительно отличается: несмотря на высокие внутренние напряжения и отслаивание покрытий в виде лент от стеклянной подложки при высыхании, ширина трещин композиции на основе силикагеля (рис. 3, *з*) минимальна по сравнению с трещинами системы на агрегационном наполнителе (рис. 3, *в*), а также агломерационными аэросилами – Aerosil R 106 (рис. 3, *а*) и Aerosil R 202 (рис. 3, *б*).

Агломерационные композиты, таким образом, имеют значительно сниженную прочность (когезию) по сравнению с адгезией к подложке. Это приводит к формированию значительных дефектов структуры и,

вероятно, будет обуславливать снижение прочности таких покрытий.

Полученные значения углов скатывания композиций (рис. 4) свидетельствуют о том, что устойчивое состояние Касси может быть достигнуто при использовании таких материалов как Aerosil R 202 (рис. 4, *а*) и Aerosil R 9200 (рис. 4, *б*) при содержании полимера в системе не более 40 масс. %.

Системы на основе Sipernat D 17 характеризуются значительным углом скатывания даже при высоких степенях наполнения (рис. 4, *в*).

При дальнейшем увеличении количества связующего этот параметр остается на постоянном уровне. Вероятно, это происходит из-за значительной адсорбционной способности частиц этого материала: развитая внутренняя поверхность адсорбирует большое количество полимера из раствора, из-за чего последний до заполнения каналов практически не влияет на значение угла скатывания.

При этом первый наполнитель обеспечивает более совершенную структуру поверхности за счёт равномерного выхода наноразмерных частиц. Другие системы за счёт недостаточной концентрации неровностей на поверхности не обладают свойствами устойчивой супергидрофобности.

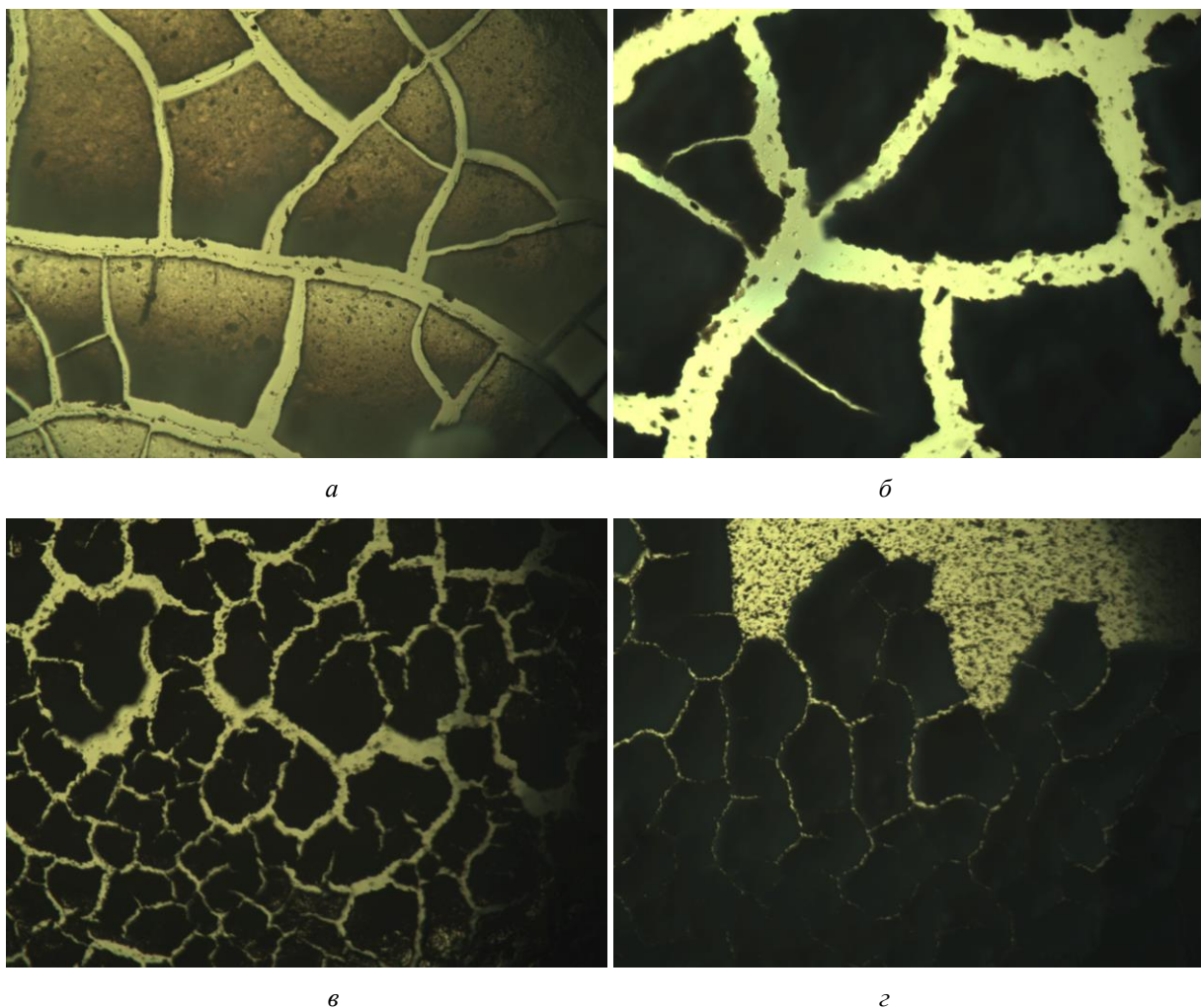


Рис. 3. Фотографии поверхности композиций в проходящем свете (увеличение 400 раз): *а* – система Aerosil R 106 – 30 % Neocryl; *б* – система Aerosil R 202 – 30 % Neocryl; *в* – система Aerosil R 7200 – 30 % Neocryl; *г* – система Sipernat D 17 – 30 % Neocryl

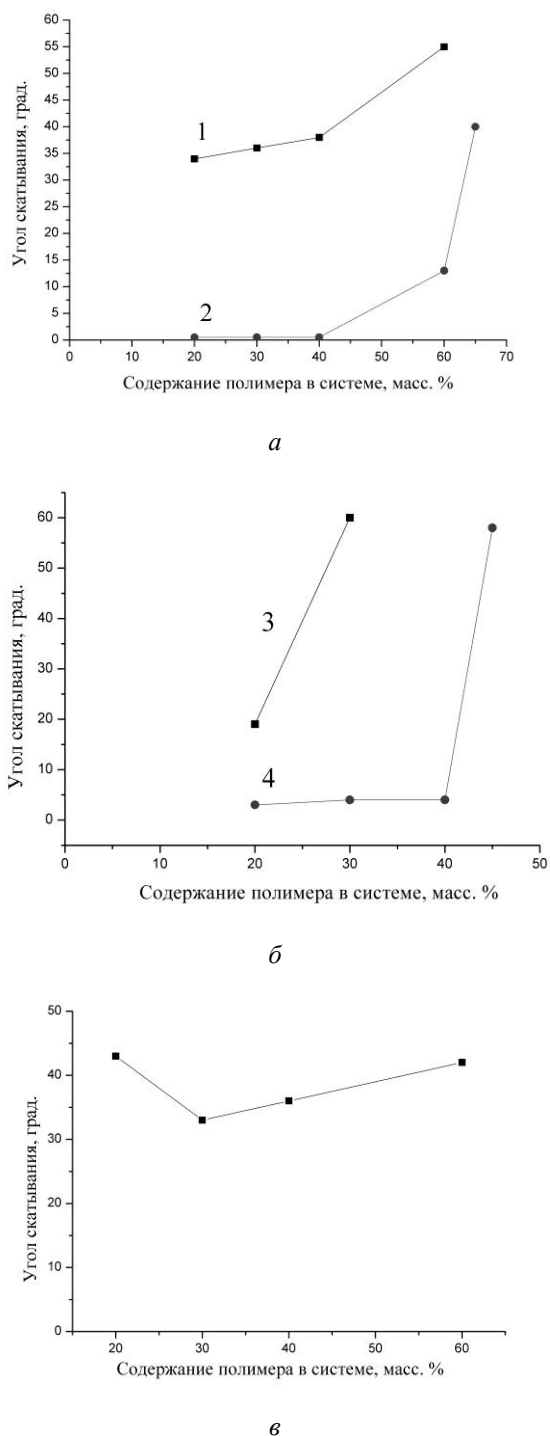


Рис. 4. Зависимость угла скатывания капель воды с поверхности композиций от их состава: *а* – материалы с агломератами первичных частиц; *б* – материалы с агрегатами первичных частиц; *в* – силикагель; 1 – наполнитель Aerosil R 106, 2 – R 202, 3 – R 7200, 4 – R 9200, 5 – Sipernat D 17

6. Выводы

Таким образом, установлено, что значение угла смачиваний водой поверхности полимер-кремнеземных композиций определяется концентрацией наполнителя и имеет двухступенчатый характер: при высоких концентрациях наполнителя достигается значение угла $130\text{--}150^\circ$, в низких – значение угла сравнимо с углом смачивания матричного полимера.

Между двумя этими состояниями расположена довольно широкая переходная область.

Положение переходной области определяется морфологией частиц наполнителя и их размерами. Сдвиг области в сторону меньших концентраций наполнителя свидетельствует о хорошем выходе и равномерном расположении его частиц на поверхности. По величине этого сдвига, в порядке убывания структуры распределяются в последовательности: агломерационная (до 40 мас. %) – конденсационная (силикагель), до 60 мас. % – агрегативная (до 60 мас. %). При повышении диаметра частиц в агломерационной структуре с 7 до 14 нм происходит существенное увеличение сдвига.

Достижение устойчивого состояния Касси (угол смачивания более 150° , скатывания – менее 1°) достигается только в случае использования агломерационного наполнителя Aerosil R 202.

Полученные зависимости указывают направление поиска оптимальной композиции для получения устойчивых супергидрофобных поверхностей из растворов: это материал с наполнителем агломерационного типа, размером частиц выше 10 нм, матрицей с высокой начальной гидрофобностью.

Литература

- Crawford, R. Superhydrophobic Surfaces [Text] / R. Crawford, E. Ivanova. – Elsevier Inc., 2015. – 180 p.
- Fresnais, J. Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties [Text] / J. Fresnais, J. P. Chapel, L. Benyahia, F. Poncin-Epaillard // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. – Vol. 23, Issue 3. – P. 447–467. doi: 10.1163/156856108x370127
- Bai, H. Electrochemical Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Metal and Semiconductor Substrates [Text] / H. Bai, C. Li, G. Shi // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2008. – Vol. 22, Issue 15. – P. 1819–1839. doi: 10.1163/156856108x319999
- Zhi, J.-H. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: the role of surface modification technologies [Text] / J.-H. Zhi, L.-Z. Zhang, Y. Yan, J. Zhu // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 392. – P. 286–296. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.049
- Flemming, M. Ultra-hydrophobicity Through Stochastic Surface Roughness [Text] / M. Flemming, L. Coriand, A. Duparré // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. – Vol. 23, Issue 3. – P. 381–400. doi: 10.1163/156856108x370082
- Cassie, A. B. D. Wettability of porous surfaces [Text] / A. B. D. Cassie, S. Baxter // Transactions of the Faraday Society. – 1944. – Vol. 40. – P. 546. doi: 10.1039/tf9444000546
- Wenzel, R. N. Surface Roughness and Contact Angle [Text] / R. N. Wenzel // Journal of Physical and Colloid Chemistry. – 1949. – Vol. 53, Issue 9. – P. 1466–1467. doi: 10.1021/j150474a015
- Choi, W. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces [Text] / W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, G. H. McKinley // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 339, Issue 1. – P. 208–216. doi: 10.1016/j.jcis.2009.07.027
- Roach, P. Progress in superhydrophobic surface development [Text] / P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton // Soft Matter. – 2008. – Vol. 4, Issue 2. – P. 224–240. doi: 10.1039/b712575p

10. Kosak Soz C. Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica [Text] / C. Kosak Söz, E. Yilgör, I. Yilgör // Polymer. – 2015. – Vol. 62. – P. 118–128. doi: 10.1016/j.polymer.2015.02.032

11. Abdulhussein, A. T. Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces [Text] / A. T. Abdulhussein, G. K. Kannarpady, A. B. Wright, A. Ghosh, A. S. Biris // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 384. – P. 311–332. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.186

References

1. Crawford, J., Ivanova, E. (2015). Superhydrophobic Surfaces. Elsevier Inc., 180.

2. Fresnais, J., Chapel, J. P., Benyahia, L., Poncin-Epaillard, F. (2009). Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. Journal of Adhesion Science and Technology, 23 (3), 447–467. doi: 10.1163/156856108x370127

3. Bai, H., Li, C., Shi, G. (2008). Electrochemical Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Metal and Semiconductor Substrates. Journal of Adhesion Science and Technology, 22 (15), 1819–1839. doi: 10.1163/156856108x319999

4. Zhi, J.-H., Zhang, L.-Z., Yan, Y., Zhu, J. (2017). Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies. Applied Surface Science, 392, 286–296. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.049

5. Flemming, M., Coriand, L., Duparré, A. (2009). Ultra-hydrophobicity Through Stochastic Surface Roughness. Journal of Adhesion Science and Technology, 23 (3), 381–400. doi: 10.1163/156856108x370082

6. Cassie, A. B. D., Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. Transactions of the Faraday Society, 40, 546. doi: 10.1039/TF9444000546

7. Wenzel, R. N. (1949). Surface Roughness and Contact Angle. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 53 (9), 1466–1467. doi: 10.1021/j150474a015

8. Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J. M., Cohen, R. E., McKinley, G. H. (2009). A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 339 (1), 208–216. doi: 10.1016/j.jcis.2009.07.027

9. Roach, P., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I. (2008). Progress in superhydrophobic surface development. Soft Matter, 4 (2), 224–240. doi: 10.1039/b712575p

10. Kosak Söz, C., Yilgör, E., Yilgör, I. (2015). Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica. Polymer, 62, 118–128. doi: 10.1016/j.polymer.2015.02.032

11. Abdulhussein, A. T., Kannarpady, G. K., Wright, A. B., Ghosh, A., Biris, A. S. (2016). Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces. Applied Surface Science, 384, 311–332. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.186

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук, професор Петухова А. Д.
Дата надходження рукопису 19.09.2016*

Баклан Денис Витальевич, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: denis-baklan@yandex.ru

Дудко Владимир Андреевич, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: ad777v@gmail.com

Тарасенко Дмитрий Витальевич, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины, «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: dimontarasenko@ukr.net

Чашка-Ратушный Владимир Павлович, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: chashka_ratushnuy@ukr.net

Миронюк Алексей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: whizersshines@gmail.com

Клишин Андрей Витальевич, аспирант, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: un_cle_v@mail.ru