

УДК 544.77.032.1

К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ ПРОПИТОК НА ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ ОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2022 г. А. А. Ганне*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: a.ganne@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 22.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

С использованием макроскопической теории вандерваальсовых сил проведены расчеты изотерм расклинивающего давления для пленок силиконового масла и перфтордекалина на подложках из оксида кремния. Рассмотрены как гидрофильные подложки, так и подложки, гидрофобизованные слоями тефлона или полистирола различной толщины. Проведенный анализ позволил оценить интервалы устойчивых толщин пленок масел для их использования в качестве водоотталкивающих скользких покрытий.

DOI: 10.31857/S0023291222040061

ВВЕДЕНИЕ

Скользкие водоотталкивающие покрытия, снижающие сопротивление движению твердых тел и жидкостей по таким поверхностям, активно разрабатываются учеными по всему миру. Одним из видов таких покрытий являются скользкие пропитанные жидкостью пористые поверхности (SLIPS, slippery liquid-infused porous surfaces), которые активно создаются и обсуждаются в литературе в последние годы [1–4]. Такой интерес связан с обнаруженными для этих поверхностей полезными функциональными свойствами, такими, как сопротивление биообрастанию и коррозии, снижение накопления льда и снега и т.д. [5–7]. Недавно было показано, что многие свойства, характерные для SLIPS, могут наблюдаться и для гладких неструктурированных поверхностей, пропитанных смазкой [8, 9]. При этом обнаружилось, что имеется зависящая от состава рассматриваемой системы минимальная толщина пленки смазки, обеспечивающая смазывающее действие [10, 11]. Стабильность пленки жидкой смазки имеет решающее значение для снижения сопротивления движению жидкостей и твердых тел по скользкой поверхности. Как было показано в [12], термодинамическая устойчивость пленки жидкой смазки может нарушиться при переходе скользкой поверхности от контакта с одной объемной средой, к контакту с другой. Например, при контакте с воздухом смазывающий слой может сохранять устойчивость в широком интерва-

ле толщин жидкого лубриканта, тогда как приведение этого слоя в контакт с водой приводит к потере устойчивости и прорыву слоя лубриканта. В последние годы растет интерес к получению скользких покрытий со смазывающим слоем, нанесенным на подложку из оксида кремния [11–15], что в первую очередь связано с широким распространением оксида кремния, как материала для лабораторных исследований. Кроме того, этот материал легко поддается механической обработке, очистке и модификации поверхности.

В этой работе мы рассмотрим возможность использования различных низколетучих лубрикантов для создания водоотталкивающих скользких покрытий на гидрофобизованном оксиде кремния, устойчивых при контакте с водными средами. Также будут даны рекомендации по подбору жидких лубрикантов для длительного функционирования скользких покрытий на материалах, созданных на основе оксида кремния.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА УСТОЙЧИВОСТИ ЖИДКИХ ПЛЕНОК ЛУБРИКАНТОВ

Как показывает выполненный в работах [1, 2] анализ свойств широко используемых жидких лубрикантов, как правило, в качестве смазывающих жидкостей, обеспечивающих скользкость покрытия, используют неполярные вязкие низколетучие жидкости. Устойчивость тонких смачивающих пленок таких жидкостей определяется в основном

вандерваальсовыми силами взаимодействия подложки и газовой фазы через жидкую прослойку [16]. Для пленок жидких лубрикантов, контактирующих с одной стороны с подложкой, а с другой стороны с водной средой, устойчивость пленок может определяться уже набором различных поверхностных сил. Например, при значимой растворимости воды в лубриканте необходимо также учитывать силы изображения [17, 18], возникающие за счет поляризации границ прослойки молекулами воды, растворенными в лубриканте. Однако в данной работе мы будем рассматривать в качестве жидких лубрикантов лишь углеводородные и фторированные жидкости, в которых растворимость воды очень низка. Таким образом, наше рассмотрение устойчивости жидких пленок лубрикантов будет опираться на анализ характера вандерваальсовых сил в таких пленках. Для расчетов мы далее будем использовать метод, разработанный в [12], основанный на использовании уравнений макроскопической теории вандерваальсовых сил. Соотношение для расчета свободной энергии G двуслойной пленки, содержащей слой материала 2 с постоянной толщиной a и слой материала 3 (лубриканта) с переменной толщиной h , ограниченной полубесконечными фазами 1 и 4, имеет вид:

$$G(h, a) = \frac{kT}{2\pi c^2} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_3 \mu_3 \xi_n^2 \times \int_1^{\infty} p \ln \left[\left(1 - \bar{\Delta}_{123} \bar{\Delta}_{34} e^{-r_n p} \right) \left(1 - \Delta_{123} \Delta_{34} e^{-r_n p} \right) \right] dp. \quad (1)$$

В этом соотношении

$$\bar{\Delta}_{123} = \frac{\bar{\Delta}_{12} e^{-s_2 r_n (a/h)} + \bar{\Delta}_{23}}{1 + \bar{\Delta}_{12} \bar{\Delta}_{23} e^{-s_2 r_n (a/h)}}, \quad \Delta_{123} = \frac{\Delta_{12} e^{-s_2 r_n (a/h)} + \Delta_{23}}{1 + \Delta_{12} \Delta_{23} e^{-s_2 r_n (a/h)}},$$

$$\bar{\Delta}_{ji} = \frac{s_i \epsilon_j - s_j \epsilon_i}{s_i \epsilon_j + s_j \epsilon_i}, \quad \Delta_{ji} = \frac{s_i \mu_j - s_j \mu_i}{s_i \mu_j + s_j \mu_i}, \quad i, j \in [1, 2, 3, 4],$$

$$s_x = \sqrt{p^2 - 1 + (\epsilon_x \mu_x / \epsilon_3 \mu_3)}, \quad x \in [1, 2, 3, 4];$$

$$r_n = \left(2h(\epsilon_3 \mu_3)^{1/2} / c \right) \xi_n, \quad \xi_n = \frac{2\pi k T}{\hbar} n,$$

κ , T и c , соответственно, константа Больцмана, температура и скорость света; p , \hbar и n – переменная интегрирования, константа Планка и номер суммируемого члена ряда частот; $\epsilon_x(i\xi_n)$ и $\mu_x(i\xi_n)$ – функции мнимой частоты ($\omega = i\xi$), отвечающие относительной диэлектрической и магнитной проницаемостям контактирующих сред.

Символ штрих в соотношении (1) при знаке суммирования указывает, что первый член суммы ($n = 0$) берется с половинным весом. Особенностью приведенного соотношения (1) является то, что в общем случае оно годится для расчета энергии вандерваальсовых взаимодействий между двумя

полубесконечными фазами, разделенными двумя тонкими разделяющими прослойками. Однако если принять, что $\epsilon_2(i\xi_n) = \epsilon_3(i\xi_n)$, то это уравнение позволяет рассчитывать силы в системе с однослойной разделяющей прослойкой.

Для теоретической оценки устойчивости жидкой прослойки, как правило, рассчитывают изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$ для исследуемой системы в широком интервале толщин прослоек [19, 20]. При этом расклинивающее давление, равное величине поверхностных сил, приложенных к единице площади прослойки, определяется как производная вандерваальсовой энергии взаимодействующих тел по толщине жидкой пленки лубриканта.

Согласно критерию Б.В. Дерягина, участки изотермы с толщинами пленок, для которых $d\Pi/dh < 0$, соответствуют термодинамически устойчивым пленкам.

Используя соотношение (1), мы выполнили расчеты изотерм расклинивающего давления для однослойных и двуслойных систем, в которых в качестве полубесконечных фаз были выбраны SiO_2 и H_2O . Поскольку поверхность оксида кремния в условиях контакта с атмосферой очень быстро гидрофобизуется за счет осаждения и хемосорбции органических или фторорганических соединений, присутствующих в атмосферном воздухе городов, мы рассмотрели устойчивость пленок лубриканта как на чистой поверхности SiO_2 , так и на поверхности, покрытой гидрофобными загрязнениями с низкой поверхностной энергией. Для моделирования гидрофобного слоя на поверхности оксида кремния использовали слои тефлона (PTFE) или полистирола (PS) с толщинами 0.5 или 2.0 нм. Таким образом, по соотношению (1) рассчитывалась изотерма расклинивающего давления лубриканта, ограниченного либо водой и SiO_2 , либо водой и SiO_2 , покрытым тонким гидрофобным слоем. Расчеты велись для двух типов лубрикантов, широко используемых в литературе [1], а именно для силиконового масла и перфтордекалина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы расклинивающего давления, рассчитанные по описанному методу, представлены на рис. 1 для систем SiO_2 /тефлон/перфтордекалин/вода и SiO_2 /полистирол/перфтордекалин/вода и на рис. 2 для систем SiO_2 /тефлон/силиконовое масло/вода и SiO_2 /полистирол/силиконовое масло/вода. Для сравнения приведены также изотермы расклинивающего давления лубриканта, разделяющего гидрофильную подложку SiO_2 и водную фазу. Для расчетов полагали, что $\mu_i(i\xi_n) = 1$ для всех контактирующих сред. Частотные зависимости $\epsilon_i(i\xi_n)$, используемые в (1) для обоих лубрикантов, тефлона

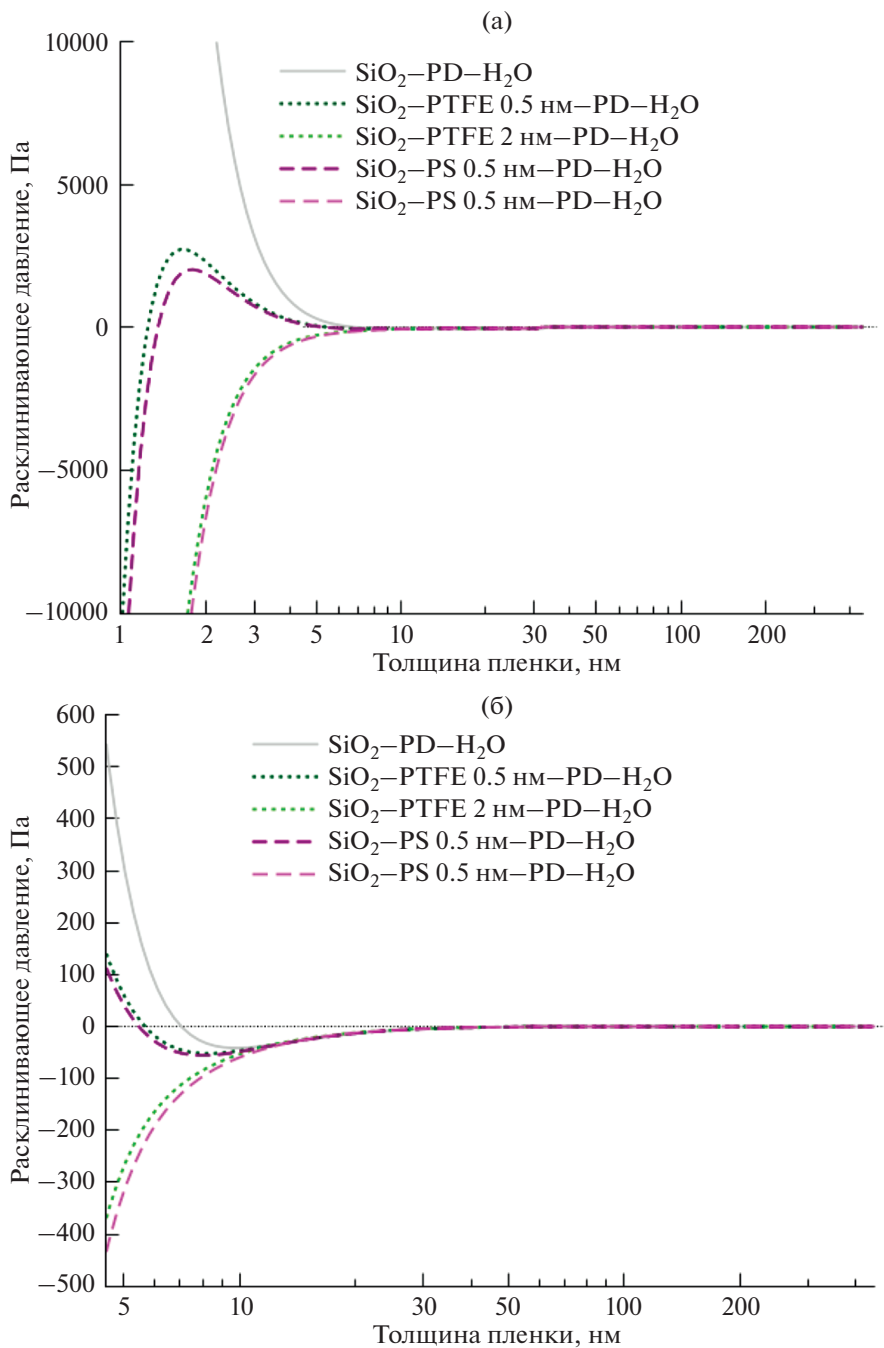


Рис. 1. Рассчитанные изотермы расклинивающего давления для систем SiO₂/тефлон (PTFE)/перфтордекалин (PD)/вода и SiO₂/полистирол (PS)/перфтордекалин/вода: полные изотермы (а) и особенности поведения изотерм в области малых величин расклинивающего давления (б).

и полистирола, рассчитывались с использованием метода Нинхема–Парседжиана [21]. Параметры осцилляторов соответствующих веществ, необходимые для расчетов, брали из работы [22]. Для расчетов частотной зависимости диэлектрической проницаемости оксида кремния использовали соотношение, предложенное в работе [23].

Анализ данных, представленных на рис. 1а и 1б, указывает на то, что изотерма для прослоек перфтордекалина между подложкой из гидрофильного SiO₂ и водой имеет S-образный характер. Устойчивыми оказываются лишь прослойки с толщиной $h < 10$ нм. Это означает, что при создании исходно более толстых прослоек

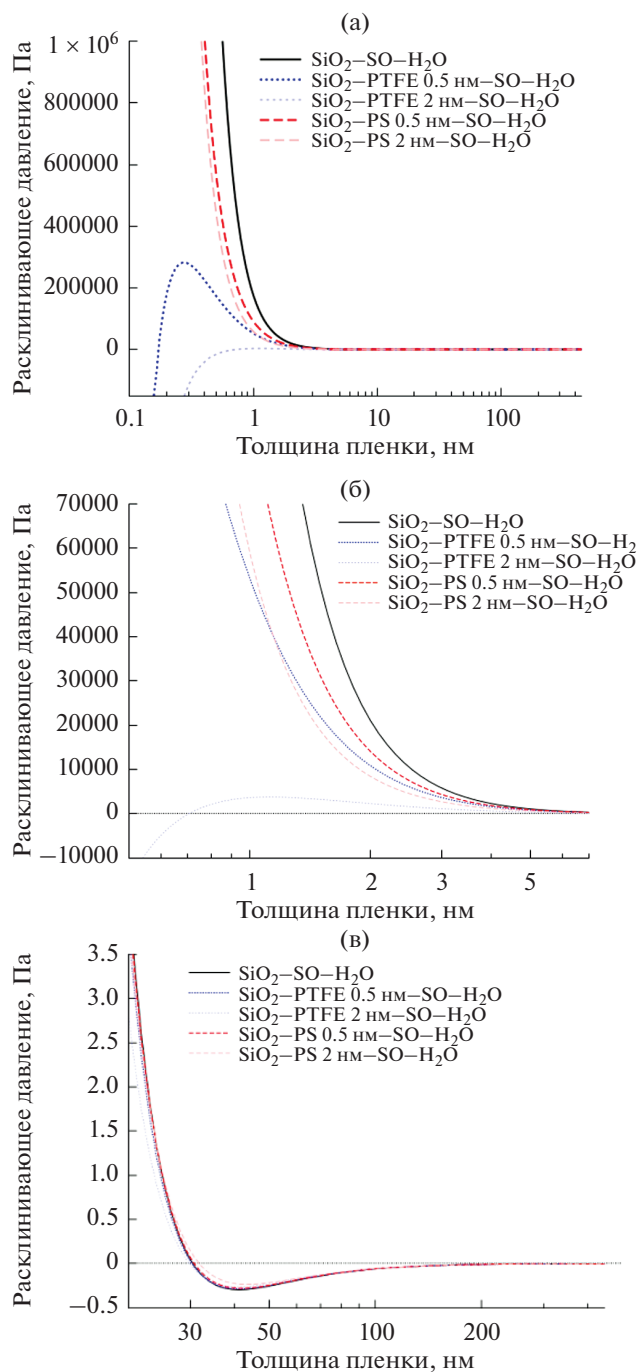


Рис. 2. Рассчитанные изотермы расклинивающего давления для систем SiO_2 /тефлон (PTFE)/силиконовое масло (SO)/вода и SiO_2 /полистирол (PS)/силиконовое масло/вода: полные изотермы (а) и особенности поведения изотерм в области малых толщин пленок (б) и малых величин расклинивающего давления (в).

между водой и оксидом кремния, будет происходить спонтанный прорыв или утоньшение пленок до устойчивых тонких прослоек. Однако гидрофобизация подложки либо фторированными соединениями (тефлон), либо углеводородными

(на примере полистирола), приводит к дестабилизации пленок перфтордекалина. Так, если толщина гидрофобизирующего слоя (тефлона или полистирола) не менее 2 нм, жидкие прослойки обоих исследуемых лубрикантов оказываются неустойчивыми для всех толщин прослоек. Если же толщина гидрофобизирующего слоя порядка одного монослоя, то появляется ограниченная область толщин прослоек перфтордекалина, сохраняющих термодинамическую устойчивость. Например, если в качестве гидрофобизатора используется либо тефлон с толщиной 0.5 нм, либо полистирол с той же толщиной, то устойчивыми будут прослойки перфтордекалина только с толщинами в интервале 1.8–8.2 нм (рис. 1а, 1б). Такая ограниченная область устойчивости пленок перфтордекалина при использовании его в качестве лубриканта для создания скользких покрытий на гидрофобизованном оксиде кремния, на практике будет приводить к прорыву микрометровых пленок лубриканта с образованием нанометровых пленок при помещении на него капли воды. Дальнейшее снижение толщины прослойки перфтордекалина между каплями и подложкой до толщин менее 1.8 нм за счет, например, стекания лубриканта или его диффундирования на поверхность капли, должно вызывать необратимый разрыв нанометровой пленки. В результате водная капля придет в контакт с гидрофобизованным оксидом кремния с одновременным удалением прослойки лубриканта, и подложка потеряет свои “скользкие” свойства.

Рассмотрим теперь поведение силиконового масла при использовании его в качестве лубриканта для гидрофильных и гидрофобных подложек из оксида кремния. Анализ данных рис. 2 показывает, что прослойки силиконового масла между водой и гидрофильным SiO_2 или гидрофобизованным нанометровыми слоями полистирола, оказываются устойчивыми при толщинах прослоек $h < 41$ нм (рис. 2в). То есть, при толщинах менее 41 нм такая прослойка будет устойчивой и будет обеспечивать “скользкость” подложек до тех пор, пока масло присутствует на поверхности в виде сплошной пленки. Для подложек SiO_2 , гидрофобизованных фторированными соединениями, например тефлоном (PTFE), устойчивость пленки лубриканта зависит от толщины гидрофобизирующего слоя. Например, при нанесении на SiO_2 монослоя PTFE толщиной 0.5 нм, прослойки силиконового масла оказываются устойчивыми при толщинах более 0.3 нм, но менее 41 нм (рис. 2а и 2в). Однако, когда толщина гидрофобизирующего слоя повышается до 2 нм, устойчивость прослоек наблюдается уже в интервале толщин прослойки лубриканта $1.1 < h < 41$ нм (рис. 2б и 2в).

Если же прослойка, за счет тех или иных физических воздействий, например, за счет гравита-

ционного стекания или при сдувании лубриканта потоком воздуха, окажется тоньше указанного предела, произойдет самопроизвольный разрыв прослойки с приведением водной капли в контакт с подложкой. Одновременно будет иметь место удаление прослойки лубриканта и потеря подложкой “скользких” свойств. Следует отметить, что аналогичный сценарий наблюдался в работе [24]. В этой работе исследовались эволюция толщины прослойки силиконового масла и поведение угла смачивания водной капли, помещенной на силанизированную подложку из SiO₂, исходно покрытую слоем силиконового масла толщиной 5 мкм. Прорыв пленки масла наблюдался уже через несколько секунд после установления контакта водной капли со скользкой подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из анализа литературы, применение “скользких”, покрытых лубрикантом подложек, рассматривается в настоящее время, как очень перспективный подход для получения водоотталкивающих подложек с эффективными антиадгезионными, антиобледенительными, противокоррозионными и противообрастающими свойствами. При этом, именно “скользкость”, т.е. низкое сопротивление движению жидкостей и твердых тел по таким покрытиям с жидкими лубрикантами, рассматривается как основа для обеспечения указанных функциональных свойств. Таким образом, сохранение устойчивых пленок лубрикантов является ключевым фактором проявления “скользкости” покрытий [11]. В этой работе мы, на примере подложек из оксида кремния, теоретически рассмотрели устойчивость функциональных свойств таких покрытий, в зависимости от их конкретного химического состава и строения. Результаты нашего анализа, в полном согласии с данными работы [12] для скользких покрытий на металлических подложках, указывают, что для успешного и длительного функционирования “скользких” покрытий с жидкими лубрикантами необходимо очень тщательно подбирать компоненты покрытия. И даже в этом случае, из-за воздействия внешних факторов, ведущих к снижению толщины пленки лубриканта, функциональность таких покрытий может быть весьма ограничена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность К.А. Емельяненко, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович за постановку задачи, помощь в проведении расчетов, обсуждение результатов и постоянный интерес к данной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00293, <https://rscf.ru/project/21-13-00293/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peppou-Chapman S., Hong J.K., Waterhouse A., Neto C.* Life and death of liquid-infused surfaces: a review on the choice, analysis and fate of the infused liquid layer // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 3688–3715.
2. *Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 3. С. 274–300.
3. *Villegas M., Zhang Y., Abu Jarad N., Soleymani L., Didar T.F.* Liquid-infused surfaces: a review of theory, design and applications // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 8517–8536.
4. *Li J., Ueda E., Paulssen D., Levkin P.A.* Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications // *Advanced Functional Materials.* 2019. V. 29. P. 1802317.
5. *Ware C.S., Smith-Palmer T., Peppou-Chapman S., Scarratt L.R.J., Humphries E.M., Balzer D., Neto C.* Marine antifouling behavior of lubricant-infused nanowrinkled polymeric surfaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 4173–4182.
6. *Boinovich L.B., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M.* The mechanisms of anti-icing properties degradation for slippery liquid-infused porous surfaces under shear stresses // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 609. P. 260–268.
7. *Yao W., Chen Y., Wu L., Zhang J., Pan F.* Effective Corrosion and wear protection of slippery liquid-infused porous surface on AZ31 Mg alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 429. P. 127953.
8. *Urata C., Masheder B., Cheng D.F., Hozumi A.* Unusual dynamic dewetting behavior of smooth perfluorinated hybrid films: potential advantages over conventional textured and liquid-infused perfluorinated surfaces // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 12472–12482.
9. *Tenjimbayashi M., Togasawa R., Manabe K., Matsubayashi T., Moriya T., Komine M., Shiratori S.* Liquid-infused smooth coating with transparency, super-durability and extraordinary hydrophobicity // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 6693–6702.
10. *Yeong Y.H., Wang C., Wynne K.J., Gupta M.C.* Oil-infused superhydrophobic silicone material for low ice adhesion with long-term infusion stability // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 32050–32059.
11. *Scarratt L.R.J., Zhu L., Neto C.* How Slippery are SLIPS? Measuring effective slip on lubricated surfaces with colloidal probe atomic force microscopy // *Langmuir.* 2019. V. 35. P. 2976–2982.
12. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 618. P. 121–128.
13. *Zhang M., Yu J., Chen R., Liu Q., Liu J., Song D., Liu P., Gao L., Wang J.* Highly transparent and robust slippery

- lubricant-infused porous surfaces with anti-icing and anti-fouling performances // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 803. P. 51–60.
14. Wang N., Xiong D., Pan S., Wang K., Shi Y., Deng Y. Robust superhydrophobic coating and the anti-icing study of its lubricants-infused-composited surface under condensing condition // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 1846–1853.
 15. Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В. Структурные и электрокинетические характеристики высококремнеземных пористых стекол в растворах хлорида никеля // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 4. С. 394–403.
 16. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Van der Waals forces in free and wetting liquid films // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 269. P. 357–369.
 17. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The Image-charge forces in thin films of solutions with non-polar solvent // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 104. P. 93–121.
 18. Бойнович Л.Б. Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 5. С. 510–528.
 19. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
 20. Чураев Н.В. Поверхностные силы в смачивающих пленках // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 3. С. 293–305.
 21. Ninham B.W., Parsegian V.A. Van der Waals forces across triple-layer films // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. № 9. P. 4578–4587.
 22. Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T. Spectral parameters and Hamaker constants of silicon hydride compounds and organic solvents // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 340. P. 298–305.
 23. Gudarzi M.M., Aboutalebi S.H. Self-consistent dielectric functions of materials: toward accurate computation of Casimir – van der Waals forces // *Sci. Adv.* 2021. V. 7. № 22. P. eabg2272.