
ИЗУЧЕНИЕ И РАЗРАБОТКА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

© 2022 г. А. С. Дринберг¹, *, Г. К. Ивахнюк¹, Т. Э. Маметнабиев¹, Г. Р. Недведский¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: drinberg@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Установлено, что химический состав поверхности не может полностью обеспечить супергидрофобность, а требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Определено, что для создания супергидрофобного покрытия необходимо, чтобы жидкость на поверхности находилась в состоянии Касси–Бакстера. Разработаны супергидрофобные покрытия, имеющие упорядоченную микроструктурированную поверхность. Установлено, что размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия (СГП), угол контакта, угол Янга, энергия поверхности, состояния Венцеля, состояния Касси–Бакстера, эффект лотоса, микроструктурированная поверхность, аэросил метод

DOI: 10.31857/S0132665122010036

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобные покрытия (СГП) это наиболее перспективные материалы, оказывающие максимальный водо-грязеотталкивающий эффект, который называется “эффектом лотоса”.

Этот эффект проявляется в том, что при контакте с таким материалом капля воды принимает форму, близкую к шарообразной, и при небольшом наклоне материала по отношению к горизонту капля с поверхности скатывается, захватывая при движении все загрязнения поверхности. СГП характеризуются одновременно тремя свойствами: капля воды образует на них угол смачивания более 140°, угол скатывания, т.е. угол наклона поверхности к горизонту, при котором капля с диаметром 2–3 мм начинает скатываться, не превышает десятка градусов и такие покрытия имеют эффект самоочистки поверхности при контакте с каплями воды.

Супергидрофобные поверхности характеризуются сильными водоотталкивающими свойствами. В последнее время они привлекают к себе большое внимание, выходит множество статей, посвященных вопросам супергидрофобности, что связано с перспективами использования этого свойства в разных областях производства [1]. Ниже рассматриваются основные принципы явления супергидрофобности.

Угол контакта и состояние капли воды на поверхности. Поверхность любого материала обладает избытком энергии, которая обусловлена значительно большим содержанием свободных связей поверхностных атомов, чем у атомов в объеме. Эта избыточная энергия называется поверхностным напряжением и измеряется либо в энергии на

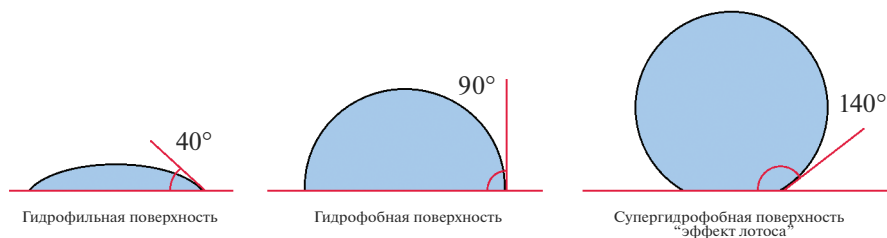


Рис. 1. Поверхности с различным углом контакта (угол Янга).

единицу площади, либо в силе на единицу длины в Дж/м² или Н/м. Капли, распределенные в газовой фазе, подвергаются действию двух сил, определяющих их форму – это поверхностное натяжение, которое стремится минимизировать площадь поверхности капли, т.е. сделать ее сферической, и сила гравитации, которая стремится укрупнить ее. Силой гравитации можно пренебречь, как только размер капли становится меньше, чем так называемая капиллярная длина [2]. Когда капля воды контактирует с очень гладкой и химически однородной поверхностью, часть поверхности раздела твердое–воздух замещается поверхностью раздела твердое–жидкое той же площади. Энергия системы твердое–жидкое–воздух теперь уменьшается, так как появляется новая поверхность раздела. Благодаря этому изменяется форма капли. В случае, когда энергия поверхности раздела твердое–жидкое меньше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух, капля будет стремиться сразу растечься по поверхности. Если энергия поверхности раздела твердое–жидкость выше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух, в этом случае капля стремится стать более сферической. На гладкой и химически однородной поверхности этот угол контакта называется углом Янга (рис. 1).

Поверхности, которые имеют низкое значение энергий поверхности раздела твердое–воздух, обычно характеризуются тем, что на них отсутствуют или имеется небольшое количество полярных поверхностных групп. Угол контакта часто используется в качестве меры гидрофобности поверхности, т.е. ее тенденции отталкивать воду. При нулевом значении угла контакта поверхность полностью смачивается, а при значении 180° поверхность полностью не способна смачиваться.

Поверхности с углом контакта более 90° классифицируются как гидрофобные, и наоборот – с углом контакта менее 90° – как гидрофильные. Когда угол контакта составляет более 140°, поверхность считается супергидрофобной [3]. Как показывает практика, на плоских поверхностях наиболее гидрофобных материалов типа политетрафторэтилена (тефлона) наиболее высокое значение угла контакта для воды, которое может быть достигнуто максимум 110°–120°.

Это означает, что один химический состав поверхности не может обеспечить супергидрофобность, требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Если плоскую поверхность сделать не гладкой, а шершавой, то поверхностное напряжение не является единственным фактором, действующим на смачиваемость водяными каплями, структура поверхности также вносит свой вклад в формирование угла контакта.

На шершавой текстурированной поверхности осажденная водяная капля может преобразоваться в две основные конфигурации. Первая возможность для капли – это принять контур твердой поверхности, т.е. смочить пазы или канавки поверхности. Это явление названо состоянием Венцеля, который доказал, что поскольку площадь контакта твердое–жидкое под каплей больше в случае грубой поверхности, чем глад-

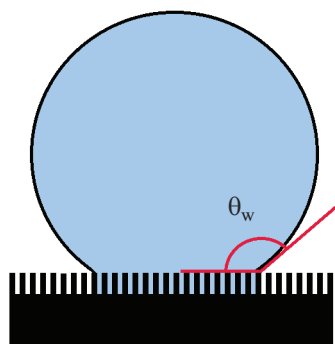


Рис. 2. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Венцеля.

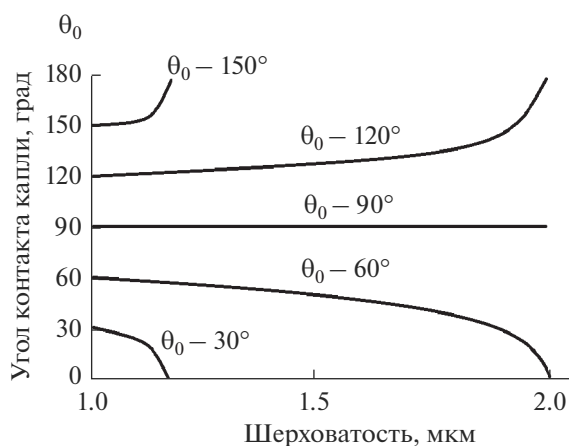


Рис. 3. Величины углов контакта как функция фактора шероховатости согласно модели Венцеля.

кой, то при гладкой поверхности смачивание произойдет быстрее, а это значит, что будет снижаться затрата энергии на смачивание (рис. 2). Таким же образом, поверхности, для которых энергия поверхности раздела твердое–жидкое выше, чем энергия поверхности раздела твердое–воздух (т.е. поверхности, которые в действительности гидрофобны, будут даже труднее смачиваться, чем поверхности грубые) [2].

Капли в состоянии Венцеля обладают тенденцией усиливать присущее поверхности свойство. Гидрофильная ($\theta_0 < 90^\circ$) становится более гидрофильной, что влечет за собой уменьшение угла контакта, в то время, как гидрофобная поверхность ($\theta_0 > 90^\circ$) становится более гидрофобной и соответственно увеличивается угол контакта. Зависимость углов контакта от фактора шероховатости поверхности К схематически показано на рис. 3.

Можно видеть, что с увеличением фактора шероховатости углы контакта понижаются для гидрофильных поверхностей и повышаются для гидрофобных поверхностей.

Другая возможность существования капли на шероховатой поверхности рассматривалась Касси–Бакстером. При суспендировании капель на такую поверхность они задерживаются на верхних частях бугорков поверхности и таким образом захватывают

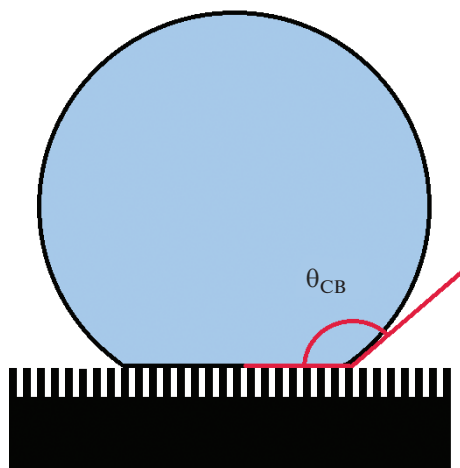


Рис. 4. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Касси–Бакстера.

воздух в изолированные впадины ниже себя. Это условие известно под названием состояние Касси–Бакстера. В этом состоянии капля располагается как бы на микрогвоздях, как видно из рис. 4.

Когда водяная капля остается на вершине бугорка, то поверхностное напряжение понижается и это приводит к росту угла контакта. Когда капля на поверхности находится в состоянии Касси–Бакстера, то площадь твердое–воздух замещается на площадь твердое–жидкость. Касси и Бакстер обозначили фракции поверхности под каплей как f_1 и f_2 соответственно для жидкого–твердого и жидкого–воздуха $f_1 + f_2 = 1$. Чем больше фракция жидкость–воздух f_2 под каплей, тем выше угол контакта и тем больше гидрофильность [2].

Обе модели поведения капли воды на поверхности – Венцеля и Касси–Бакстера представляют собой энергетически равновесные состояния, но в то время, как одно из состояний (обычно состояние Венцеля) представляет собой минимум глобальной энергии, другое состояние соответствует минимуму локальной энергии и поэтому последнее является только мета стабильным состоянием.

Во всех переходах между различными энергетическими минимумами поверхность раздела между каплей и поверхностью должна перейти энергетический барьер, который для двух положений, которые достигнуты, зависит от большого числа факторов, кроме шероховатости поверхности. К этим факторам относятся давление, вибрация, влажность, текстура, размер капли и как капля переходит на поверхность. Например, если капля спокойно располагается на верхних частях столбиков гидрофобной поверхности, то энергетический барьер часто слишком высок, чтобы изменить положение, и поверхность останется в состоянии Касси–Бакстера (минимум локальной энергии). Если же водяная капля получается путем конденсации пара или если водяная капля оказывается на структурированной поверхности с кинетической энергией или подвергается вибрации, или действию электроэнергии, то в этом случае более реально достижение состояния Венцеля. Многочисленные работы проводятся с целью нахождения способов предотвращения перехода из состояния Касси–Бакстера в состояние Венцеля [4–11].

Разработка материала с супергидрофобной поверхностью. В СПбГТИ(ТУ) ведется исследования по разработке супергидрофобных покрытий (СГП), в которых данный эффект достигается за счет и химической природы поверхности материала и за счет при-

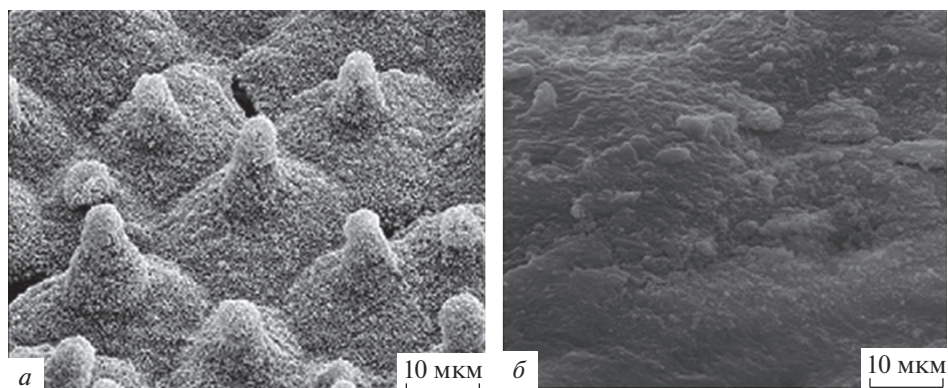


Рис. 5. Микрофотография поверхности покрытия: листа лотоса (*a*), разработанного в СПбГТИ(ТУ) супергидрофобного покрытия (*б*).

дания ему определенного рельефа поверхности с микроструктурированием. Предварительные данные показывают возможность получения покрытий с углом конката с поверхностью более 160° .

СГП разрабатываются на основе эпоксидных олигомеров, акрилатов и эластомеров [12]. Покрытие наносится на подложку в два слоя: первый слой грунтующий, второй слой верхний при нанесении образует микроструктуру на поверхности (рис. 5).

На рис. 5 представлены электронные фотографии поверхности листа лотоса (*a*) и разработанное нами СГП (*б*). Как видно, оба покрытия имеют микроструктурированную поверхность, которая и обеспечивает им “эффект лотоса”. Основным элементом, обеспечивающим придания микроструктурирования поверхности, является нано SiO_2 , полученный по специальной “аэросил технологии” [13]. Размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм, иначе эффект лотоса и угол контакта уменьшаются.

На основании данной технологии нами было сделан лакокрасочный материал (рис. 6).

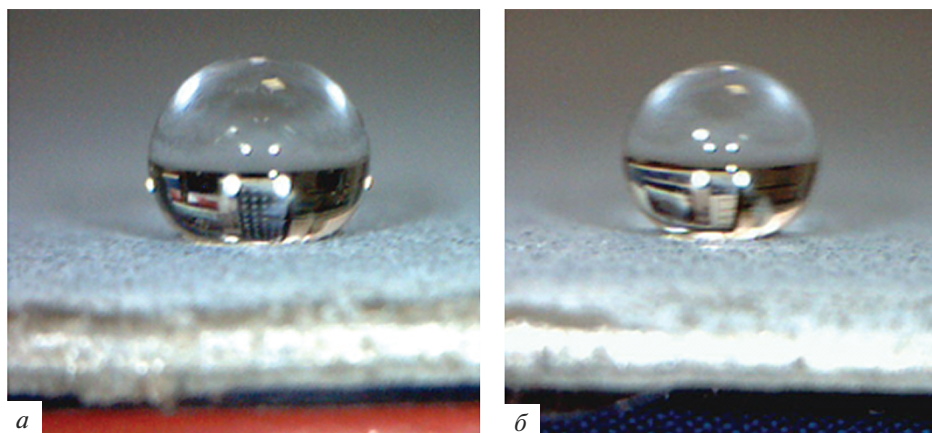


Рис. 6. Образцы супергидрофобных покрытий: капля воды на подложке с покрытием ultra-ever-dry (США) (*a*), капля воды на подложке с покрытием СПбГТИ(ТУ) (Россия) (*б*).

На рис. 6 представлены два образца покрытий: американское супергидрофобное покрытие фирмы “Ultra guard” ultra-ever-dry (<http://ultra-ever-dry.info> (05.11.2020)) (а) и покрытие, разработанное в СПбГТИ(ТУ) СГП (б). Такие покрытия имеют угол контакта более 160° , поэтому могут считаться супергидрофобными. Такие материалы могут наноситься почти на любую поверхность с формированием СГП.

На данный момент исследования продолжают с целью изучения защитных свойств разработанных покрытий, в том числе на светостойкость и водостойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав поверхности полностью не может обеспечить супергидрофобность, а требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности. Для максимального достижения эффекта лотоса необходимо, чтобы жидкость на поверхности находилась в состоянии Касси–Бакстера. С увеличением шероховатости поверхности углы контакта понижаются для гидрофильных поверхностей и повышаются для гидрофобных поверхностей. Для увеличения угла контакта на поверхности нужна упорядоченная микроструктурированная поверхность. Размер бугорков такой поверхности должен быть не более 20 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дринберг А.С., Калинин Т.В., Уденко И.А. Технология судовых покрытий М.: ООО “Издательство “ЛКМ-пресс”, 2016. 672 с.
2. Kjetil Knausgard. Superhydrophobic Anti-Ice Nanocoatings. Norwegian University of Science and Technology // Department of Structural Engineering. Oslo. August 2012. P.127.
3. Калинин Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: Издательство “ЛКМ-пресс”, 2011. 184 с.
4. Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K., Mabry J.M., McKinley G.H., Cohen R.E. Relationship between Water Wettability and Ice Adhesion // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2(11). P. 3100–3110.
5. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic Surfaces: Are they Really Ice-Repellent // Langmuir. 2011. V. 27(1). P. 25–29.
6. Cao L., Jones A.K., Sikka V.K., Wu J., Cao D. Anti-icing superhydrophobic coatings // Langmuir. 2009. V. 25(21). P. 12444–12448.
7. Kulinich S.A., Farzaneh M. Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces. // Applied Surface Science. 2009. V. 256. V. 18. P. 8153–8157.
8. Kulinich S.A., Farzaneh M. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // Cold Region Science and Technology. 2011. V. 65. 1. P. 60–64.
9. Jafavi R., Menini R., Farzaneh M. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings // Appl. Surface Science. 2010. V. 257. 5. P. 1540–1543.
10. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. // Appl. Surface Science. 2011. V. 257. 14. P. 6264–6269.
11. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent // Langmuir. 2011. V. 27(1). P. 25–29.
12. Дринберг А.С. Супергидрофобные лакокрасочные материалы // Промышленная окраска. 2015. № 6. С. 33–39.
13. Schubert U., Husing N. Synthesis of inorganic materials // Wiley-VCH, 2019. 4-th Edition, P. 424.