

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.13; 544.722

Поступила в редакцию 11.06.2019
Received 11.06.2019

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, В. Г. Шкадрцова, А. С. Письменская

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СМАЧИВАНИЕ ИЗОТРОПНЫХ МИКРОТЕКСТУР, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА И АЛЮМИНИЯ

Аннотация. В работе изучено смачивание поверхностей алюминия и стекла, имеющих неупорядоченную шероховатость, созданную технологически простыми способами: химическим осаждением с одновременной самоорганизацией наночастиц на микровыступах и впадинах, а также нанесением тонких покрытий с применением полимер-дисперсных систем с полимодальным распределением частиц по размерам. Получены супергидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания 160–170° и гистерезисом смачивания не более 10° на электрохимически наноструктурированном алюминии, обработанном дисперсией с полимодальным распределением микрочастиц аэросила, наночастиц оксида кремния SiDB и наношхты углерода SHDB («Наносинтал», Беларусь) во фторированном лаке. Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания силикатного стекла с нанесенным покрытием этого же лака с малыми добавками, показывающие значительный его рост с увеличением содержания микрочастиц аэросила и снижением концентрации лака. Увеличение содержания SiDB и SHDB существенно не сказывается на краевом угле, зато заметно снижает гистерезис его смачивания, что придает стеклу эффект «лотоса».

Ключевые слова: лак, дисперсия, поверхность, текстура, шероховатость, изотропность, супергидрофобность, краевой угол смачивания, гистерезис, смачивание

Для цитирования. Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия / В. Д. Кошевар [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 309–317. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

V. D. Koshevar, I. P. Kazhuro, V. G. Shkadrecova, A. S. Pismenskaya

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

WETTING OF ISOTROPIC MICKROTEXTURES FORMED ON THE SURFACE OF GLASS AND ALUMINIUM

Abstract. The paper studies the wetting of aluminum and glass surfaces with disordered roughness created by technologically simple methods: chemical deposition with simultaneous self-organization of nanoparticles on microprotrusions and valleys, as well as the application of thin coatings using polymer-dispersed systems with polymodal particle size distribution. Super-hydrophobic coatings with an edge wetting angle of 160–170° and a wetting hysteresis of no more than 10° on electrochemically nanostructured aluminum, processed by the dispersion with the polymodal distribution of aerosil microparticles, silicon oxide nanoparticles SiDB and carbon nanocomposite SHDB (Nanosintal, Belarus) in fluorinated varnish. The regularities of changes in the wetting angle of silicate glass with the coating of the same varnish with small additives were established, showing its significant growth with an increase in the content of aerosil microparticles and a decrease in the lacquer concentration. The increase in the content of SiDB and SHDB does not significantly affect the contact angle, but it significantly reduces the hysteresis of its wetting, which gives the glass the effect of “lotus”.

Keywords: Varnish, dispersion, surface, texture, roughness, isotropy, superhydrophobic, wetting angle, hysteresis, wetting

For citation. Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Wetting of isotropic mickrotextures formed on the surface of glass and aluminium. *Vesti Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 309–317 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>

Введение. Получению супергидрофобных поверхностей со значением краевого угла смачивания (КУС) более 140° и гистерезиса смачивания менее 10° за последнее десятилетие было посвящено значительное количество статей и обзоров [1–8]. Все предложенные методы можно разделить на две основные группы: а) позволяющие получать супергидрофобные поверхности с неупорядоченным рельефом (изотропные покрытия); б) покрытия, в которых топология поверхности жестко задана (анизотропные покрытия). К первой группе относятся методы осаждения, сублимации, контролируемой полимеризации, роста наностержней и нанотрубок, электрохимические методы и т. п. Во вторую группу входят темплатные и литографические методы, включая способы электронного и реактивного ионного травления [1–4].

Широко используются для получения шероховатых поверхностей различные электрохимические методы, в первую очередь электрохимическое осаждение. В основном эта методика используется для осаждения кластеров металлов или оксидов металлов. Шероховатость получаемой поверхности зависит от времени осаждения и прикладываемого напряжения.

В большинстве публикаций, однако, не все поверхности являются изначально гидрофобными даже после стадии придания им определенной шероховатости и требуют дополнительной химической обработки (химической гидрофобизации). Это усложняет процесс создания супергидрофобных покрытий, делает его многостадийным и часто технологически сложным.

В настоящей работе приведены результаты исследований смачивания поверхностей алюминия и стекла, имеющих неупорядоченную шероховатость, созданную технологически простыми способами, как правило, химическим осаждением с одновременной самоорганизацией наночастиц на микровыступах с созданием иерархической полимодальной структуры.

Основная часть. Управление смачиванием твердых тел является одной из важнейших задач в инженерии поверхностей. Если поверхность является гладкой, плоской и химически однородной, то краевой угол на ней определяется уравнением Юнга [9] или химической природой трех фаз: твердой, газообразной и жидкой. Для плоских гладких поверхностей КУС никогда не превышает 120° и они не могут в достаточной степени «отталкивать» от себя воду. Супергидрофобные поверхности не являются гладкими и однородными, поэтому уравнение Юнга для них не выполняется. Для супергидрофобных поверхностей характерны два основных состояния: Венцеля и Касси–Бакстера [10, 11]. При первом из них жидкость проникает в углубления шероховатой поверхности, что сопровождается увеличением площади межфазной границы «жидкость–твердое», энергии межфазной границы и эффективной гидрофобности материала. Ключевым параметром, определяющим супергидрофобность в этом состоянии, является шероховатость поверхности r , которую можно найти отношением полной площади межфазной границы к проекции ее на горизонтальную плоскость $\cos \theta_b^* = r \cos \theta$, где $r = \frac{S}{S_0}$ – коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности (S) к кажущейся (S_0) [10].

Во втором состоянии жидкость [11] контактирует с твердой поверхностью только на вершинах шероховатости с долей контакта «жидкое–твердое» $\phi_{тв}$, а полости шероховатой поверхности заполнены газом. Эффективный краевой угол в состоянии Касси θ_k определяется при этом следующим соотношением:

$$\cos \theta_k = \phi_{тв} - 1 + \phi_{тв} \cos \theta.$$

Из этого отношения следует, что большого значения эффективного КУС можно достичь только при малых значениях доли контакта на межфазной границе «жидкое–твердое», совмещающая на одной поверхности микротекстуру с неупорядоченной шероховатостью на нанометровом уровне, на что и были направлены исследования в данной работе.

Смачивание поверхности сплава алюминия с неупорядоченной текстурой. В качестве исследуемых образцов использовали деформируемый сплав алюминия марки АД-1Н (состав, мас. %: Mg – 0,05, Mn – 0,025, Si – 0,03, Ti – 0,15, Cu – 0,05, Zn – 0,1, Fe – 0,3, Cu – 99,3) в виде прямоугольных пластин размером $120 \times 150 \times 1$ мм. Пластины для создания необходимого профиля подвергали следующим обработкам: а) предварительная механохимическая подготовка поверхности (обезжиривание, травление в растворе щелочи, грубая и тонкая шлифовка до зеркального блеска, химическая полировка [12]); б) электрохимическое анодирование. Оценка состояния поверхности после таких обработок проводилась с использованием методов оптической микроскопии. Механохимическая подготовка поверхности пластин, как оказалось, обеспечивает формирование равномерной изотропной пористой текстуры (рис. 1).

Морфология формируемой поверхности оценивалась с применением профилографа-профилометра Абрис МП-7 (Россия). На рис. 2, а, б представлены профилограммы пластин алюминия до предварительной подготовки поверхности и после полной ее механохимической обработки. Из данных профилограмм следует, что профиль поверхности стал более равномерным, упорядоченным, значительно уменьшились диаметр и глубина пор алюминия.

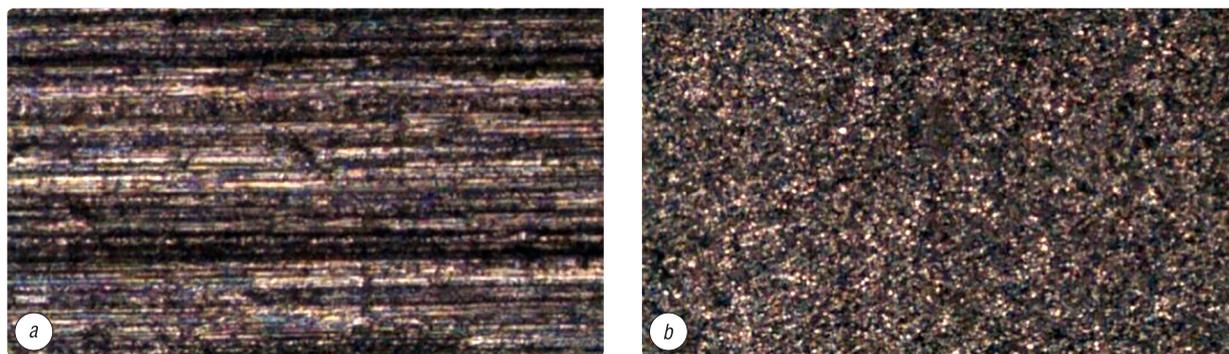


Рис. 1. Микрофотографии поверхности контрольного образца пластины (a) и после полной ее механохимической обработки (b) × 100

Fig. 1. Micrographs of the surface of the control sample of the plate (a) and after its complete mechanical and chemical treatment (b) × 100.

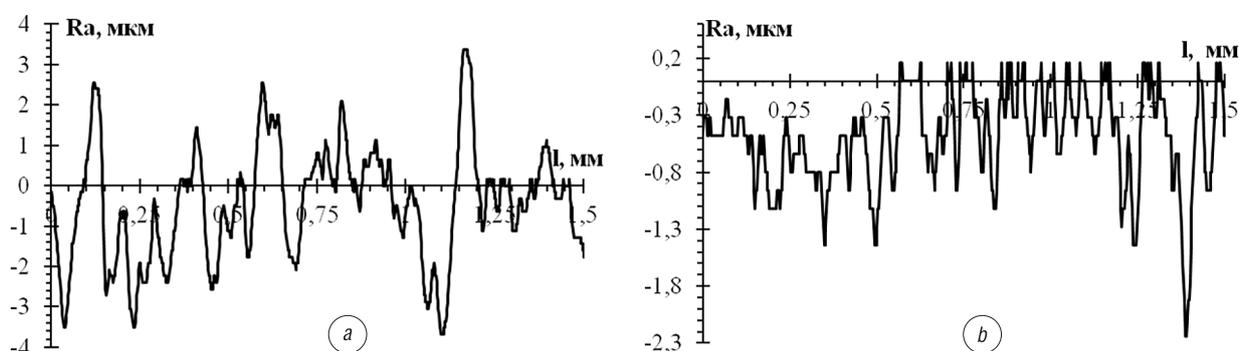


Рис. 2. Профилограммы пластин необработанного алюминия (a) и после последней механохимической обработки (b)

Fig. 2. Profilograms of plates of untreated aluminum (a) and after the last mechanical and chemical treatment (b)

Анализ профилограммы (рис. 2, b) выявил следующие параметры шероховатости поверхности алюминия после механохимической обработки, мкм: R_a (среднеарифметическое отклонение профиля) – 0,7698, R_z (высота неровностей профиля) – 4,7112, R_{max} (максимальное отклонение профиля) – 7,693, S_m (средний шаг неровностей) – 49,9308.

На рис. 3 приведены микрофотографии капли воды на алюминиевой поверхности (КУС $36^\circ \pm 2$), демонстрирующие существенное изменение ее формы в связи с ростом КУС в результате механохимического воздействия на пластину (КУС = $117,2^\circ$).

Процесс формирования пористого оксида алюминия электрохимическим анодированием осуществляли на электрохимической установке, включающей двухэлектродную электрохимическую ячейку с графитовым катодом, источник постоянного тока марки DC POWER SUPPLY НУ3 005-3, систему поддержания температуры (термостат 50К-20/0, 05СИ-03); анодом служила предварительно подготовленная пластина на основе сплава алюминия. Анодирование образцов

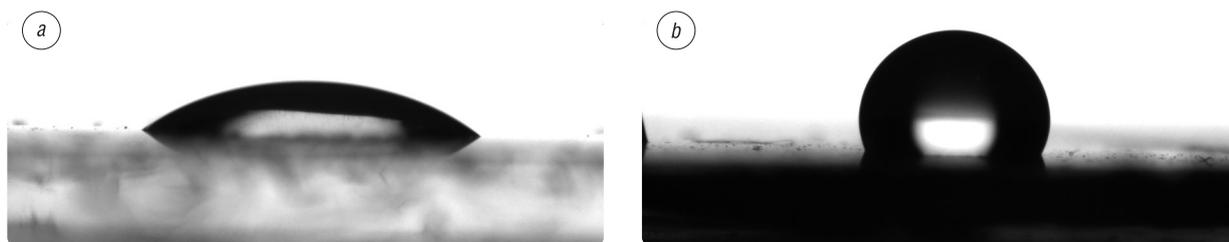


Рис. 3. Микрофотографии капли воды на поверхности необработанной пластины (a) и подвергнутой механохимической обработке (b)

Fig. 3. Micrographs of water droplets on the surface of the untreated plate (a) and a plate subjected to mechanical and chemical treatment (b)

производили в 0,3 молярном растворе щавелевой кислоты при температуре 10–40 °С, напряжении 40–80 В и времени выдержки 5–80 мин.

Изменение морфологии и структуры поверхности указанного выше сплава алюминия в процессе подготовки и анодирования контролировали методами оптической и электронной сканирующей микроскопии (микроскоп JEOL, Япония) и профилометрии (прибор Абрис-ПМ7). Для дополнительной гидрофобизации пластин алюминиевого сплава после их механохимической обработки и анодирования использовали 50%-ную кремнийорганическую водную дисперсию смолы SILICOPHEN P 40W со степенью разбавления от 1 : 1 до 1 : 10 и 55%-ную фторопластовую водную дисперсию. Композиции для химической гидрофобизации наносились на пластины методом полива и сушки их в вертикальном положении. Термообработка для окончательного формирования покрытий производилась при температуре 250 °С в течение 40 мин.

Для определения КУС использовали гониометр KRUSS DSA 25B (Германия) с диапазоном измерения от 1 до 180° ($\pm 0,1^\circ$). Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность подложки. На каждом образце проводилось не менее 5 измерений на разных участках и рассчитывалось среднее арифметическое значение. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. В табл. 1 приведены данные по влиянию режима анодирования на КУС пластин алюминия водой, а на рис. 3 микрофотографии капли воды на поверхности пластин.

Как следует из данных табл. 1, изменение параметров выбранного режима диспергирования, вопреки ожиданиям, оказывает слабое влияние на величины КУС. При нанесении на поверхность таких образцов тонкой пленки фторопласта, формируемой с использованием его водной дисперсии концентрацией 15 %, наблюдали существенный рост угла смачивания от 134° для образца алюминия, не подвергавшегося анодированию, до 139° на анодированной пластине при напряжении 50 В, температуре 20 °С и времени выдержки 10 мин. Выявленное различие обусловлено некоторым изменением параметров шероховатости поверхностей сравниваемых образцов и главным образом ростом среднего шага неровностей S_m (табл. 2).

Т а б л и ц а 1. Влияние условий электрохимического анодирования на краевой угол смачивания пластин водой

Table 1. The influence of electrochemical anodization conditions on the water wetting angle of plates

Номер образца	Режимы анодирования			КУС, град.
	напряжение, В	температура, °С	время, мин.	
0*				96,8
1	40	10	40	93,9
2	50	10	5	96,0
3	50	10	10	91,8
4	50	10	20	92,4
5	50	10	80	95,4
6	50	20	10	99,6
7	50	40	10	96,4
8	80	20	3	98,7

* Алюминий после механохимической обработки, образец не подвергался электрохимической обработке (анолированию).

Т а б л и ц а 2. Параметры шероховатости алюминиевых пластин

Table 2. Aluminum plate roughness parameters

Номер образца	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм	S_m , мкм	КУС, град.
1	1,916	11,548	14,684	53,692	97
2	1,477	8,505	9,466	84,850	134
3	1,855	10,215	17,425	192,652	139

* Режим анодирования: напряжение – 50 В, температура – 20 °С, время – 5 мин.

Параметры шероховатости определены на основании анализа профилограмм: пластины алюминия только после механохимической обработки (№ 1) и с нанесенным фторопластовым слоем (№ 2), а также анодированной пластины с нанесенным фторопластовым покрытием (№ 3).

Анализ данных табл. 1, 2 показывает, что однозначной зависимости КУС образцов с нанесенной фторопластовой пленкой от режимов предварительного его анодирования не обнаруживается. Возможно, это объясняется тем, что величина угла смачивания не отражает в полной мере энергетику системы капля–подложка, поскольку капля может находиться в двух основных состояниях: состоянии Касси, когда капля располагается на вершине выступов и имеет высокую латеральную подвижность, и в состоянии Венцеля, когда она внедряется в текстуру подложки и закрепляется в ней. Вместе с тем эти состояния являются мобильными и возможен переход между ними.

На рис. 4 демонстрируется микрофотография пластин алюминиевого сплава после электрохимического анодирования, свидетельствующая о формировании изотропной текстуры с наличием микро- и нановыступов и впадин с примерно одинаковыми размерами.

В следующей серии опытов для повышения значений КУС пластин на основе выбранного сплава алюминия, подвергнутых механохимической обработке и электрохимическому анодированию, были использованы органоразбавляемые дисперсии в растворе полимера с низкой поверхностной энергией, содержащие порошки с микро- и наноразмерными частицами, обеспечивающие формирование текстуры с полимодальным распределением пор. Для этого были использованы 4 состава: 1) раствор фторированного лака (ЛФ 32ЛН) в органических растворителях; 2) дисперсия аэросила марки Н 132 в растворе ЛФ 32ЛН; 3) смесь дисперсий аэросила с добавкой наноксида кремния SiDB, диспергированных в лаке ЛФ 32ЛН; 4) дисперсия аэросила в лаке ЛФ 32ЛН с добавкой SHDB. Добавки в полимерные материалы на основе ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза и диоксида кремния представляют собой дисперсии, стабилизированные амфотерным ПАВ на основе полиамидов в органическом растворителе. Размеры зерен составляют 3–5 нм. Экспериментальные данные по измерению КУС анодированных пластин исследуемого сплава на основе алюминия приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что при анодировании пластин наиболее заметное влияние на их смачивание оказывают напряжение постоянного тока и температура ванны электролита. После формирования покрытий с применением суспензий аэросила во фторированном лаке (состав №2) образуются покрытия с КУС в диапазоне 162–166° с достаточно высоким гистерезисом смачивания (45–60°). Введение в такой состав нанодобавок повышает КУС до 170° (рис. 5) и существенно снижает гистерезис смачивания до 10°. В последнем случае при малом угле наклона пластины происходит быстрое скатывание капель воды, что свидетельствует о появлении эффекта «лотоса».

Возможной причиной появления эффекта «лотоса» на исследуемых образцах является самоорганизация наночастиц в порах, образующихся микрочастицами аэросила с формированием иерархических структур (рис. 5, b). Еще один важный момент, который требует специальных исследований для его объясне-

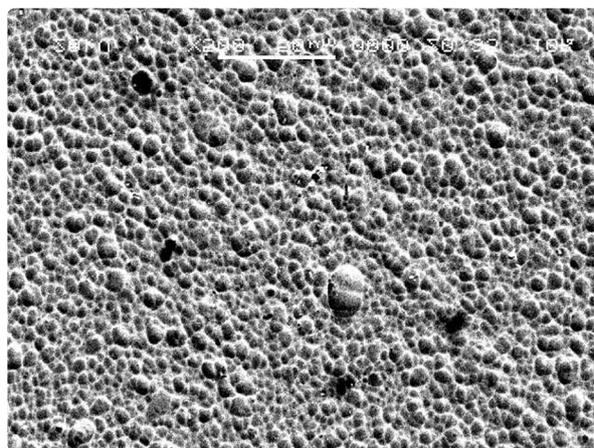


Рис. 4. Микрофотография полученного анодного оксида алюминия с КУС 98°. Режим электрохимического анодирования: напряжение – 80 В, температура – 20 °С, время – 3 мин

Fig. 4. Micrograph of the obtained anodic alumina with KUS 98°. Electrochemical anodizing mode: voltage – 80V, temperature – 20 °C, time – 3 min

Таблица 3. Зависимость краевых углов смачивания и скатывания водой алюминиевых пластин от условий анодирования и состава химических гидрофобизирующих систем на основе фторированного лака ЛФ 32-ЛН

Table 3. Dependence of contact angles of wetting and rolling with water of aluminum plates on the anodizing conditions and composition of chemical water repellent systems based on fluorinated varnish LF 32-LN

Режим анодирования: напряжение, В/температура, °С)/вре- мя, мин	Гидрофо- бизирующий состав	Среднее значение краевого угла смачивания, град.	Угол скаты- вания капли, град.
40/40/5	№ 1	93	60
40/40/5	№ 2	166	45
40/40/5	№ 3	161	10
40/40/5	№ 4	164	10
40/10/10	№ 1	96	45
40/10/10	№ 2	162	30
40/10/10	№ 3	168	10
40/10/10	№ 4	162	10
60/10/5	№ 1	92	60
60/10/5	№ 2	160	45
60/10/5	№ 3	167	10
60/10/5	№ 4	170	10
60/20/20	№ 1	96	60
60/20/20	№ 2	163	45
60/20/20	№ 3	162	10
60/20/20	№ 4	166	10
без анодирования	№ 1	87	–
без анодирования	№ 2	159	70
без анодирования	№ 3	164	10
без анодирования	№ 4	168	10

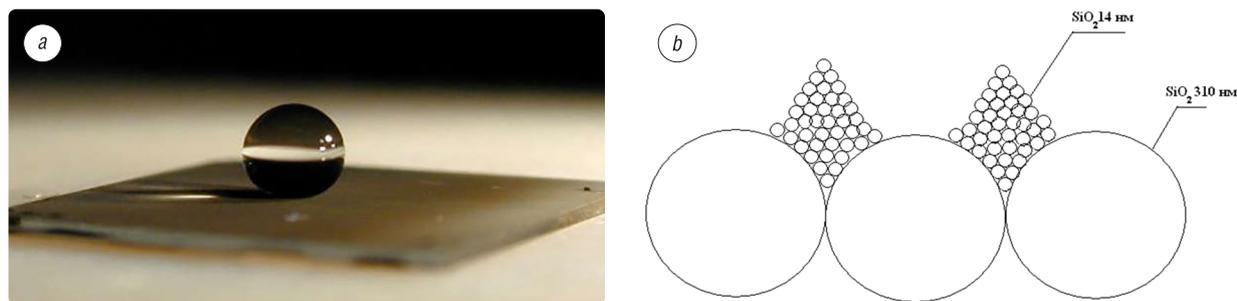


Рис. 5. Капля воды на поверхности алюминиевой пластины с краевым углом смачивания 170° (a) и возможная модель формирования супергидрофобного покрытия при нанесении на поверхность алюминия дисперсии с полимодальным распределением микро- и наночастиц оксида кремния (b)

Fig. 5. A drop of water on the surface of an aluminum plate with a wetting angle of 170° (a) and a possible model of forming a superhydrophobic coating when a dispersion is applied to the aluminum surface with the polymodal distribution of micro and nanosilica particles (b)

ния: слабое влияние на КУС режимов анодирования, несмотря на различающиеся профилограммы текстур поверхностей.

Формирование и смачивание покрытий с изотропной морфологией на стеклянной поверхности. В работе использовали пластины из покрывного стекла размером $26 \times 76 \times 1$ мм, подвергавшиеся тщательному обезжириванию этиловым спиртом. Шероховатость поверхности стекла в одном случае создавалась путем обработки его гелем ортокремниевой кислоты и последующей сушкой при комнатной температуре и термообработкой при 250°C . Гель получали гидролизом 60 мл тетраэтоксисилана в водно-спиртовой смеси, содержащей 35 мл этилового спирта, 3 мл воды и 0,4 мл концентрированной азотной кислоты. Во втором случае для формирования покрытий с изотропной шероховатостью использовали 15%-ный фторированный лак ЛФ 32ЛН и малые добавки. В качестве последних применяли аэросил марки HDK H13L (WACKER, Германия) с удельной поверхностью 110–140 м²/г, модифицированный силаном, 5%-ные дисперсии наноразмерных оксида кремния SiDB и углеродной шихты SHDB («Наносинтал», Беларусь). Добавки вводили в лак при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 10–30 мин; покрытия наносили методом дип-коутинга; сушку производили на воздухе при комнатной температуре.

Исследования показали, что формирование покрытий на стеклянных пластинах с использованием различных концентраций водных дисперсий кремнийорганической смолы SILICOPHEN P 40W привело к изменению КУС от 33° для контрольного образца стекла до 81° (при температуре сушки – 20°C) и 94° (при термообработке – 250°C). Введение в состав растворов кремнийорганической смолы микрочастиц аэросила А-175 и наночастиц синтетического ультрадисперсного алмаза марки

УДА-ВК (ТУ РБ 28619110.001-95) практически не повлияли на КУС. Варьирование режимов диспергирования этих добавок в SILICOPHEN P 40W с целью снижения степени агрегирования наночастиц и более равномерного распределения их в дисперсионной среде также не привели к существенному росту КУС.

Другие результаты были получены при использовании для гидрофобизации стекла водной дисперсии фторопласта, полимера с одной из самых низких поверхностных энергий. Было исследовано влияние концентрации фторопластовой дисперсии и температуры сушки на КУС образующихся на стекле покрытий (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, покрытия, сформированные из водной дисперсии фторопласта при комнатной температуре, являются

Т а б л и ц а 4. Влияние концентрации фторопластовой дисперсии и температуры сушки на краевой угол смачивания сформированного на стекле с ее применением покрытия

Table 4. Effect of fluoroplastic dispersion concentration and drying temperature on the wetting angle of the coating formed on the glass with its application

Соотношение смола/вода	КУС (градусы) покрытия, сформированного при 20°C в течение 24 ч	КУС (градусы) покрытия, сформированного при 250°C в течение 40 мин
1:0	54	139
1:1	48	140
1,2	40	143
1:3	37	140
1:4	29	140
1:5	29	140
1:10	28	136

гидрофильными ($\text{КУС} = 54^\circ$) и их гидрофильность возрастает со снижением концентрации полимера. Термообработка полученных покрытий при 250°C делает их ультрагидрофобными ($\text{КУС} = 140^\circ$) при этом концентрация дисперсии, а значит, и толщина покрытия не оказывают какого-либо заметного влияния на КУС. Термообработка также повышает твердость пленочного слоя и его адгезию к стеклу. Значительное повышение КУС, наблюдаемое при покрытии гладкого стекла тонкими пленками из геля коллоидной ортокремниевой кислоты и дисперсии тетрафторэтилена, можно, по-видимому, объяснить эффектом перехода термодинамического состояния Венцеля (впадины шероховатой поверхности заполнены водой) в состояние Касси–Бакстера (вода из впадин вытеснена микропузырьками газа). И тогда в последнем случае резко сокращается поверхность контакта жидкость/твердое.

Из литературных данных [13] известно, что для гидрофобизации изделий целесообразнее применять не водные дисперсии фторированных полимеров, которые содержат эмульгаторы, способные переходить в покрытия, понижая эффективность гидрофобизации, а их растворы. В связи с этим в дальнейшем при исследовании был применен фторопластовый лак ЛФ 32ЛН с малыми микро- и нанодобавками, используемый (см. выше) при гидрофобизации алюминиевых пластин.

Анализ рис. 6 свидетельствует о том, что наибольшее влияние на КУС оказывает концентрация лака ЛФ 32ЛН и содержание в нем аэросила. Так, с увеличением концентрации аэросила от 1 до 2 % КУС возрастает от 90° до 170° , а при увеличении концентрации лака, наоборот, падает, что вызвано, по-видимому, сглаживанием шероховатости поверхности по мере роста толщины лаковой пленки. Увеличение содержания в композиции SHDB оказывает значительно менее заметное влияние на КУС. С другой стороны, если капля воды, помещенная на поверхность стекла, покрытую лаком с добавкой только аэросила и имеющей КУС 165° , не скатывается с нее даже при угле наклона 90° , то при введении даже небольшого содержания SHDB, и особенно SiDB, снижает угол скатывания до 7–10 град.

На рис. 7 приведена текстура супергидрофобных покрытий, имеющих угол смачивания 170° и гистерезис смачивания 6° .

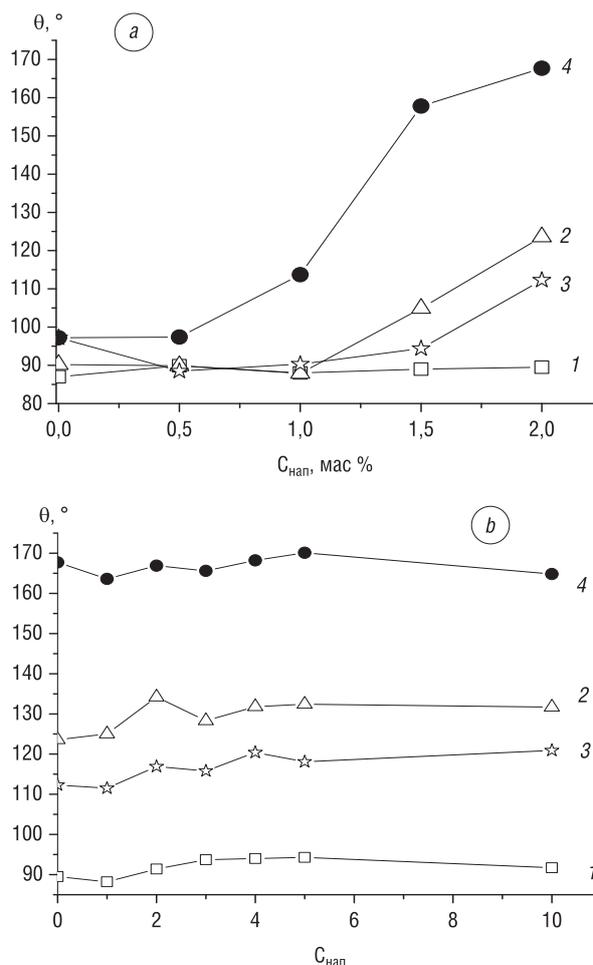


Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания от содержания SiDB (a) и SHDB (b) и концентрации лака, мас. %: 1 – 15; 2 – 7,5; 3 – 5; 4 – 3

Fig. 6. The dependence of the wetting angle on the content of SiDB (a) and SHDB (b) and the concentration of varnish, wt. %: 1 – 15; 2 – 7,5; 3 – 5; 4 – 3

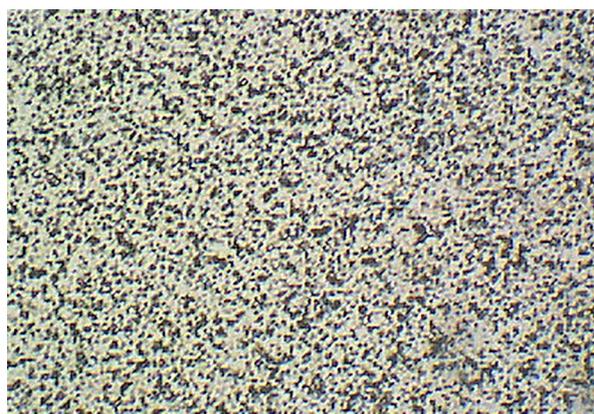


Рис. 7. Микрофотография текстуры стекла, созданной при нанесении на него дисперсии аэросила и с полимодальным распределением частиц по размерам во фторированном лаке

Fig. 7. Micrograph of the glass texture created by applying the dispersion of aerosil and with a polymodal particle size distribution in a fluorinated varnish

Таким образом, смачивание стекол, покрытых тонким слоем дисперсии с полимодальным распределением твердых частиц по размерам в матрице фторированного лака, продемонстрировало приобретение ими супергидрофобных свойств, присущих листу лотоса. При этом создание указанного эффекта было достигнуто в одностадийном процессе, совместившем стадии формирования текстуры поверхности стекла необходимой шероховатости и стадии последующей химической гидрофобизации в одну.

Выводы. Получены супергидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания 160–170° и гистерезисом смачивания не более 10° на электрохимически наноструктурированном алюминии, обработанном дисперсией с полимодальным распределением микрочастиц аэросила, наночастиц оксида кремния SiDB и наношихты SHDB («Наносинтал», Беларусь) во фторированном лаке. Установлено, что при необходимости химическую гидрофобизацию алюминия можно осуществить и без процессов электрохимического анодирования, используя только механохимическую обработку, но такой процесс трудно контролируемый, а свойство супергидрофобности сохраняется непродолжительное время.

Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания силикатного стекла с нанесенным покрытием лака на основе фторированного высокомолекулярного соединения, показывающие значительный его рост с увеличением содержания микрочастиц аэросила и снижением концентрации лака. В то же время увеличение содержания SiDB и SHDB существенно не сказывается на краевом угле, но заметно снижает гистерезис его смачивания, что придает стеклу эффект «лотоса».

Золь-гель методом (нанесением ортокремниевой кислоты, полученной гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде), а также с использованием водной дисперсии тетрафторэтилена получены покрытия на гладких стеклянных пластинах с полимодальным распределением частиц по размерам, придающие им ультрагидрофобные свойства (угол смачивания 140–150°). При исследовании таких систем выявлен возможный эффект перехода термодинамического состояния Венцеля (полости шероховатой поверхности заполнены водой) в состояние Касси–Бакстера (вода из полостей вытеснена микропузырьками газа) в результате их кратковременной температурной обработки в диапазоне 200–250 °С.

Список использованных источников

1. Tadanaga, K. Formation process of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency by the sol-gel method / K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80, No. 12. – P. 3213–3216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x>
2. Shirtcliffe, N. G. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams / N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, No. 14. – P. 5626–5631. <https://doi.org/10.1021/la034204f>
3. Baldacchini, T. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser / T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, E. Mazur // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, No. 11. – P. 4917–4919. <https://doi.org/10.1021/la053374k>
4. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) / J. C. McDonald [et al.] // *Electrophoresis*. – 2000. – Vol. 21, no. 1. – P. 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-2683(20000101)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3)
5. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface / X. Zhang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, No. 10. – P. 3064–3065. <https://doi.org/10.1021/ja0398722>
6. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films / H. Yan [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44, No. 22. – P. 3453–3456. <https://doi.org/10.1002/anie.200500266>
7. Facile method to fabricate a large scale super hydrophobic surface by galvanic cell reaction / F. Shi [et al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – № 18(5). P. 1365–1368. <https://doi.org/10.1021/cm052502n>
8. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – № 77(7). – С. 583–600.
9. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
10. Wenzel R. N. Resistance of solid surface to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28, № 8. – P. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
11. Cassie, A., Baxter. Wettability of porous surface // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – Vol. 1, № 40. – P. 546–551. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
12. Письменная, А. С. Метод обработки поверхности алюминия для создания гидрофобных покрытий / А. С. Письменная, А. А. Черник, В. Д. Кошевар // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 369–375. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

References

1. Tadanaga K., Katata N., Minami T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, no. 12, pp. 3213–3216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x>
2. Shirtcliffe N. G., McHale G., Newton M. I., Perry C. C. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 14, pp. 5626–5631. <https://doi.org/10.1021/la034204f>
3. Baldacchini T., Carey J. E., Zhou M., Mazur E. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 2006, vol. 22, no. 11, pp. 4917–4919. <https://doi.org/10.1021/la053374k>
4. McDonald J. C., Duffy D. C., Anderson J. R., Chiu D. T., Wu H., Schueller O. J. A., Whitesides G. M. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 2000, vol. 21, no. 1, pp. 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-2683(20000101)21:1<27::aid-elps27>3.3.co;2-3)
5. Xi Zhang, Feng Shi, Xi Yu, Huan Liu, Yu Fu, Zhiqiang Wang, Lei Jiang, Xiaoyuan Li. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 10, pp. 3064–3065. <https://doi.org/10.1021/ja0398722>
6. Hu Yan, Kazutomo Kurogi, Hiroyuki Mayama, Kaoru Tsujii. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no. 22, pp. 3453–3456. <https://doi.org/10.1002/anie.200500266>
7. Feng Shi, Yanyan Song, Jia Niu, Xinghua Xia, Zhiqiang Wang, Xi Zhang. Facile method to fabricate a large scale super hydrophobic surface by galvanic cell reaction, *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, no. 5, pp. 1365–1368. <https://doi.org/10.1021/cm052502n>
8. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and application. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 7, pp. 583–600. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775>
9. Friedrichsberg D. A. *Course of Colloid Chemistry*, Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 368 p. (in Russian).
10. Wenzel R. N. Resistance of solid surface to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, vol. 28, no. 8, pp. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
11. Cassie A., Baxter S. Wettability of porous surface. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, vol. 40, pp. 546–551. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
12. Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Koshevar V. D. Method of preparation of aluminum surface for creation of superhydrophobic coatings. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 369–375 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

Информация об авторах

Косефар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом коллоидной химии лиофобных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Кажуро Ирина Павловна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kair_770@mail.ru

Шкадрецова Валентина Георгиевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Письменская Александра Сергеевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Vasily D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloidal Chemistry of Lyophobic Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Iryna P. Kazhuro – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kair_770@mail.ru

Valentine G. Shkadretsova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Alexandra S. Pismenskaya – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).