

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОИДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 544.773.13; 544.722
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-105-117>

Поступила в редакцию 27.09.2024
Received 27.09.2024

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

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

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ПУТЕМ КОНДЕНСАЦИИ РЕАГЕНТОВ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Аннотация. Исследованы условия и разработаны методические приемы функционализации микро-, нанопорошков аэросила, диоксида титана и кизельгура, основанные на конденсации из паровой фазы агентов с низкой поверхностной энергией (тетраэтоксисилан и стеариновая кислота) с целью придания им фобно/фильных свойств как одного из требований для создания материалов или покрытий с объемной супергидрофобностью. С применением ИК-спектроскопии, дериватографии, сканирующей электронной микроскопии и дзето-метрии исследованы механизм взаимодействия гидрофобных агентов с поверхностью указанных порошков и изменение их свойств в результате гидрофобизации. Суспензии функционализированных порошков во фторированном лаке использованы для гидрофобизации различных субстратов: стекла, алюминия, стали, тканей и бумаг. Наиболее высокое значение краевого угла смачивания водой (170°) было достигнуто для покрытий по алюминию, полученных с использованием композиции, содержащей функционализированный аэросил. Получены супергидрофобные покрытия на поверхности стали и стекле с краевым углом смачивания в диапазоне $150\text{--}165^\circ$ и углом скатывания менее 10° , бумаги и ткани с объемной гидрофобностью ($150\text{--}170^\circ$), сохраняющие это свойство в нормальных условиях эксплуатации не менее шести месяцев и при повышенной относительной влажности (более 80 %) не менее одного месяца.

Ключевые слова: функционализация, гидрофобные свойства, аэросил, диоксид титана, кизельгур, тетраэтоксисилан, конденсация, морфология, краевой угол смачивания

Для цитирования. Функционализация минеральных порошков путем конденсации реагентов с низкой поверхностной энергией из паровой фазы / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова, И. П. Кажуро, А. Г. Письменская // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 2. – С. 105–117. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-105-117>

V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, I. P. Kazhuro, A. G. Pismenskaya

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

FUNCTIONALIZATION OF MINERAL POWDERS BY CONDENSATION OF REAGENTS WITH LOW SURFACE ENERGY FROM THE VAPOR PHASE

Abstract. Conditions have been investigated and methodical techniques have been developed for functionalization of micro-, nanopowders of aerosil, titanium dioxide and diatomaceous earth based on vapor phase condensation of agents with low surface energy (tetraethoxysilane and stearic acid) in order to give them phobno/philic properties, as one of the requirements for creating materials or coatings with bulk superhydrophobicity. Using IR spectroscopy, derivatography, scanning electron microscopy and ξ -metry, the mechanism of interaction of hydrophobic agents with the surface of the above powders and changes in their properties were investigated as a result of hydrophobization. Suspensions of functionalized powders in fluorinated lacquer were used for hydrophobization of various substrates: glass, aluminum, steel, fabrics and papers). The highest value of the marginal angle of wetting with water (170°) was achieved for coatings on aluminum obtained using a composition containing functionalized aerosil. Superhydrophobic coatings on the surface of steel, aluminum and glass with a marginal wetting angle in the range of $150\text{--}170^\circ$ and a rolling angle of less than 10° , paper and fabric with volumetric hydrophobicity ($150\text{--}170^\circ$) were obtained, retaining this property under normal operating conditions for at least 6 months and at elevated relative humidity (more than 80 %) for at least 1 month.

Keywords: functionalization, hydrophobic properties, aerosil, titanium dioxide, diatomaceous earth, tetraethoxysilane, condensation, morphology, wetting edge angle

For citation. Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Kazhuro I. P., Pismenskaya A. G. Functionalization of mineral powders by condensation of reagents with low surface energy from the vapor phase. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 2, pp. 105–117 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-105-117>

Введение. Создание и использование объемных супергидрофобных покрытий представляют собой новый (третий) этап супергидрофобных технологий. Успешное развитие исследований в данном направлении не только сделает супергидрофобные покрытия гораздо долговечнее, но и расширит их применение в совершенно новых областях техники. В этом плане вызывают интерес гибридные системы, например, на основе силоксанов/оксидов, фторсиланов/оксидов [1–4] благодаря их хорошей способности влиять на поверхностную энергию и смачиваемость материалов и покрытий. Так, диоксид кремния (SiO_2) ввиду особой химии поверхности является гидрофильным, а его нано-, микротекстурированная поверхность может быть супергидрофильной и прекрасно смачиваться водой (краевой угол смачивания (КУС) равен 0°). Если частицы SiO_2 функционализировать по всей поверхности воздействием на них гидрофобных соединений, то они могут стать супергидрофобными и не будут вообще смачиваться водой (КУС будет приближаться к 180°). Но если произвести функционализацию их только частично, то каждая частица SiO_2 может одновременно иметь как супергидрофобную, так и супергидрофильную части поверхности. Когда вода взаимодействует с этими частицами, то формируется своего рода «водный мрамор» – такое состояние, когда вода смачивает супергидрофильные части поверхности частиц и не смачивает супергидрофобные. После испарения воды образуется покрытие с супергидрофобной пористостью по всему объему. Такая функционализация минеральных порошков была осуществлена методом смачивания их агентами с низкой поверхностной энергией в жидком состоянии [5].

Цель настоящего исследования – функционализация микро-, нанопорошков аэросила, кизельгура и диоксида титана методом конденсации из паровой фазы гидрофобных агентов для создания мозаичной фобно/фильной поверхности, изучение их свойств, а также покрытий, получаемых с их применением.

Материалы и методы исследования. Микро-, нанопорошки аэросила 380 HL (Китай, содержание SiO_2 – 99,8 %, удельная поверхность – $380 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц – 0,05 мкм, насыпная плотность – 60 г/л), диоксида титана (TiO_2) (Precheza, Чехия, средний размер частиц – 0,2 мкм, удельная поверхность – $110 \text{ м}^2/\text{г}$), кизельгура (ООО «Диамикс», средний размер частиц – 2 мкм, удельная поверхность – $30 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность – $300 \text{ кг}/\text{м}^3$) были подвержены функционализации путем конденсации гидрофобных агентов тетраэтоксисилана ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, ТУ 6-09-3687-79, ООО «Силоксан», марка «ч. д. а», плотность – $0,9350 \text{ г}/\text{см}^3$, температура кипения – 169°C) и стеариновой кислоты Т18 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, марки «ч.», ГОСТ 6484-96, Россия) из паровых фаз. Для этого в отдельные герметичные реакторы помещали ванны с 0,5 л тетраэтоксисилана (ТЭС) и 0,5 л бутилацетата, содержащего в растворенном виде 22,5 г стеариновой кислоты. Рядом с открытыми ваннами гидрофобизирующих агентов на расстоянии 5 мм помещали чашки Петри с распределенным тонким слоем указанных выше порошков. Процесс функционализации проводили при температуре 20°C в течение 24 и 120 ч, а при температуре 60°C – 8 ч. После его завершения порошки извлекались и хранились в контейнере в течение суток с целью удаления физически адсорбированных гидрофобизаторов.

Для исследования свойств функционализированных порошков их наносили в виде пленок на поверхность пластин из стекла, стали марки Ст08кп и сплава алюминия марки АД1Н (состав в 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) размером $120 \times 150 \times 1 \text{ мм}$. Стальные и алюминиевые пластины проходили предварительную подготовку: грубая и тонкая шлифовка до зеркального блеска, химическое травление, обезжиривание ацетоном. Для образцов алюминия химическое травление происходило в 1,2 М растворе NaOH при температуре 18°C в течение 5 мин. Поверхности из стали подвергали химическому травлению в 10%-м растворе HCl при температуре 18°C в течение 8 мин. Стекланные пластинки обрабатывали в 30%-м растворе лимонной кислоты в течение 30 мин. Окончательная стадия подготовки всех подложек включала их промывку дистиллированной водой, обезжиривание и сушку при

температуре 80 °С в течение 60 мин. Пленки формировали с применением 2–5%-х суспензий порошков в 3%-м фторированном лаке ЛФЭ32ЛН (ООО «Спец»ЛКМ», Россия). Такие же суспензии применялись также для пропитки методом окунания стекла, полиэфирных тканей и бумаг. Для приготовления этих суспензий отбирались фукционализированные порошки аэросила, кизельгура и диоксида титана), имеющие максимальную потерю массы при температуре 400 °С согласно данным дериватографического анализа. Раствор лака и суспензии порошков в нем получали путем диспергирования компонентов при 20 °С с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 10 (IKA-Werke GmbH) при скорости 500 об/мин в течение 15 мин в первом случае и 4 ч – во втором.

Приготовленные суспензии наносили методом полива или окунанием на подготовленные поверхности указанных субстратов, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и подвергали термической обработке в течение 30 мин при температуре 80–250 °С.

Морфологию поверхности порошков после функционализации оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL (Япония). Изменения, происходящие в результате функционализации, исследовали с применением инфракрасного спектрометра M 2000 Series фирмы MTDAC (США) с Фурье-преобразованием в области 400–4 000 см⁻¹ и разрешением 4 см⁻¹. Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США). Образцы для исследования готовили таблетированием KBr. Дериватограммы образцов получали на дериватографе Q 1500D (фирма MOM, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 293–1 173 К в воздушной атмосфере. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия марки «х. ч.». Определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц указанных порошков (ξ -потенциал) проводили на приборе Zetaphoremeter IV (Франция). Диапазон измерения ξ -потенциала – ± 5 –80 мВ, погрешность измерений – ± 5 %, длительность измерений – до 300 с, разрешающая способность в светлом поле – 3–50 мкм, объем пробы – 5–50 мл. Значение электрофоретической подвижности и ξ -потенциала определяли по формуле Гельмгольца–Смолуховского [6]. Для измерения этого показателя готовили разбавленные суспензии порошков (0,01 г на 100 мл дистиллированной воды) путем перемешивания в течение 30 мин при 700 об/мин и 18 °С с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 10 (IKA-Werke GmbH). Для определения КУС использовали гониометр KRUSS DSA 25B (Германия) с диапазоном измерения от 1 до 180° с точностью $\pm 0,1^\circ$. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность образца. На каждом образце проводилось не менее пяти измерений на разных участках поверхности и рассчитывалось среднее арифметическое значение КУС.

Результаты и их обсуждение. Перед функционализацией пленки из порошков проявляли гидрофильные свойства из-за множества гидроксильных групп, существующих на их поверхности.

Все пленки после фукционализации порошков демонстрировали гидрофобное поведение, в значительной степени различающееся по смачиванию водой, что обусловлено их разным химическим составом, морфологией и химической природой субстрата, мало отличаемой от морфологии этих же порошков, функционализированных данными гидрофобными агентами методом смачивания [5].

Для СЭМ-изображений всех образцов характерно неомогенное распределение частиц с разными уровнями их агрегации [5]. Все порошки имеют преобладающе микрометрические размеры. Кизельгур – наиболее полидисперсный и состоит из отчетливой популяции частиц микропорядка. Для диоксида титана и особенно для аэросила заметно присутствие нанокластеров.

Появление поглощения в области 2 990–2 897 см⁻¹ [7] (рис. 1) функционализированного аэросила, характерного для валентных колебаний С-Н-связей несимметричных и симметричных групп CH₂, CH₃ тетраэтоксисилана, а также снижение интенсивности поглощения в области колебаний структурных ОН-групп аэросила и ОН-групп адсорбированной воды в области 3 471–3 364 см⁻¹ и некоторое их смещение свидетельствуют о взаимодействии данного гидрофобного агента с поверхностью порошка. Приобретение аэросилом гидрофобных свойств объясняется также, как это следует из данных ИК-спектроскопии, возможным возникновением хемосорбционных связей между органическими фрагментами ТЭС и ОН-группами порошка. Значительное

снижение интенсивности поглощения в области валентных колебаний ОН-групп 3 471–3 364 cm^{-1} аэросила с увеличением времени обработки парами тетраэтоксисилана указывает на повышение эффективности функционализации (гидрофобизации).

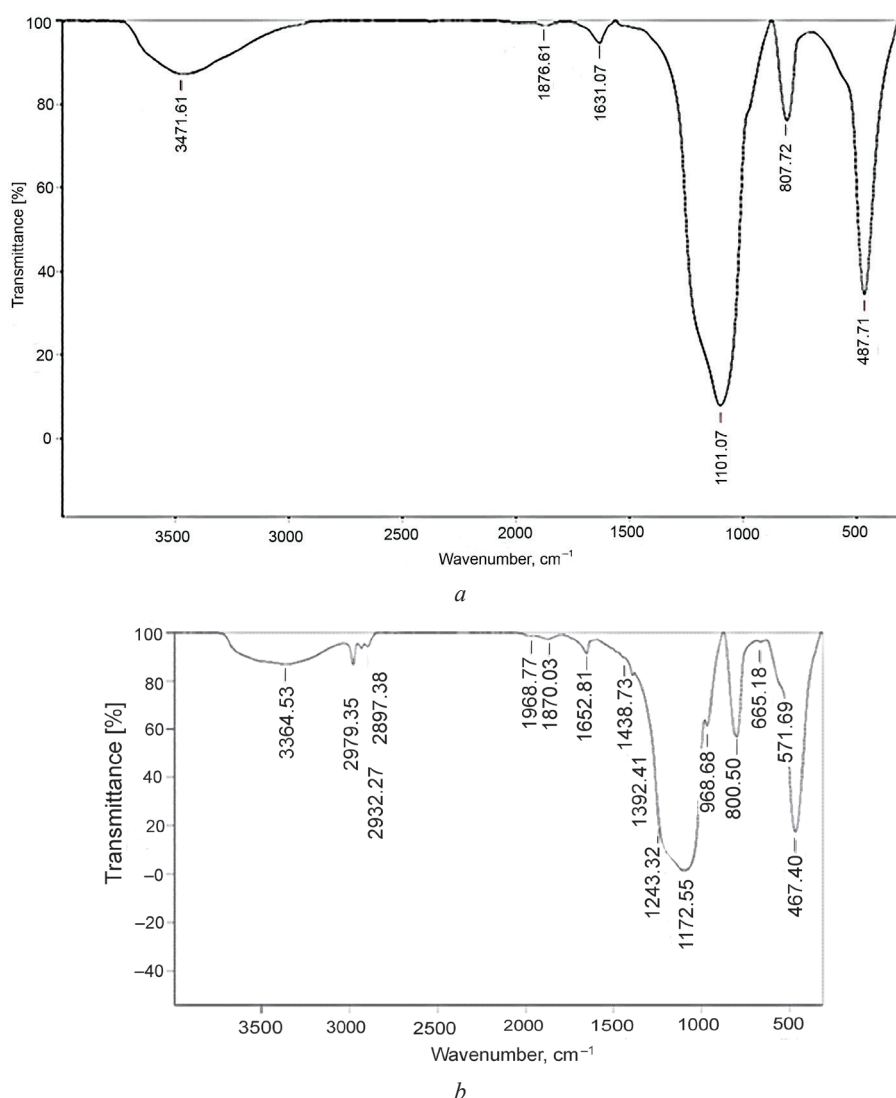


Рис. 1. ИК-спектры исходного аэросила (а) и функционализированного тетраэтоксисиланом конденсацией его из паровой фазы в течение 24 ч (b)

Fig. 1. IR spectra of the initial aerosil (a) and functionalized with tetraethoxysilane by condensing it from the vapor phase for 24 h (b)

Анализ ИК-спектров аэросила, обработанного парами раствора стеариновой кислоты (см. рис. 1, а и рис. 2), также указывает на адсорбции ее поверхностью аэросила (появление поглощения в области 2 990–2 897 cm^{-1}), относящегося к валентным колебаниям -CH, -CH₂ групп и пиков в области 1 978–1 716 cm^{-1} , принадлежащих -CO и -COOH группам стеариновой кислоты. При большем времени обработки (180 ч, см. рис. 2, b) наблюдается значительное снижение интенсивности поглощения в области колебаний ОН-групп аэросила и смещение его в менее высокочастотную область, что может говорить о заметном покрытии поверхности этого порошка данным агентом.

ИК-спектры индивидуального диоксида титана и обработанного паровой фазой раствора стеариновой кислоты в бутилацетате в течение 24 ч показаны на рис. 3. В области высоких частот симметричные пики валентных колебаний CH₂-групп метилена и асимметричных CH₃-метила

отчетливо проявляются в ИК-спектрах TiO_2 , модифицированного стеариновой кислотой, при $2\,850$ и $2\,922\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие длинноцепочечных алкильных групп на поверхности. В низкочастотной области наличие полос при $1\,459$ и $1\,540\text{ см}^{-1}$ объясняется валентными колебаниями СОО-групп на поверхности TiO_2 , модифицированного стеариновой кислотой. Стеариновая кислота имеет очень низкую поверхностную энергию и может эффективно уменьшить свободную энергию поверхности TiO_2 из-за существования в ее составе групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$. При больших временах обработки поверхности TiO_2 ИК-спектры претерпевают значительные изменения, что связано, вероятно, с образованием адсорбированного монослоя стеариновой кислоты.

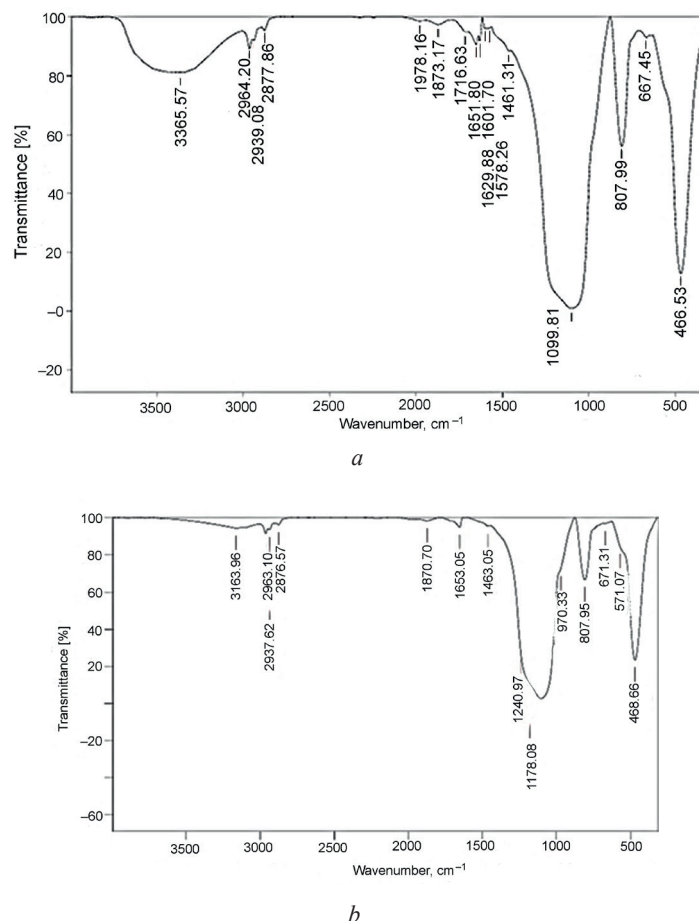


Рис. 2. ИК-спектры аэросила, функционализированного конденсацией паров из раствора стеариновой кислоты в бутилацетате в течение 24 ч (а) и 180 ч (б)

Fig. 2. IR spectra of aerosil functionalized by vapor condensation from stearic acid solution in butyl acetate for 24 h (a) and 180 h (b)

На основании СЭМ-наблюдений установлена масштабность морфологии TiO_2 . После химической модификации частиц в течение 180 ч TiO_2 поверхность имела тенденцию к образованию нерегулярных агрегатов/агломератов из-за присутствия молекул стеариновой кислоты в виде монослоя, обволакивающего поверхность нано- и микрочастиц TiO_2 (рис. 4).

Заметные изменения в ИК-спектрах кизельгура наступают только при длительной обработке его парами тетраэтоксисилана (120 ч при 20 °C и 8 ч при 60 °C (рис. 5). Так, снижается интенсивность поглощения при $3\,623$ и $3\,447\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям структурных ОН-групп и ОН-групп адсорбированной поверхности кизельгура воды, и появляются полосы поглощения в области $2\,982$ – $2\,901\text{ см}^{-1}$ и при $1\,884\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям его $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ -групп. Из полученных данных следует, что эффективность гидрофобизации парами тетраэтоксисилана кизельгура и диоксида

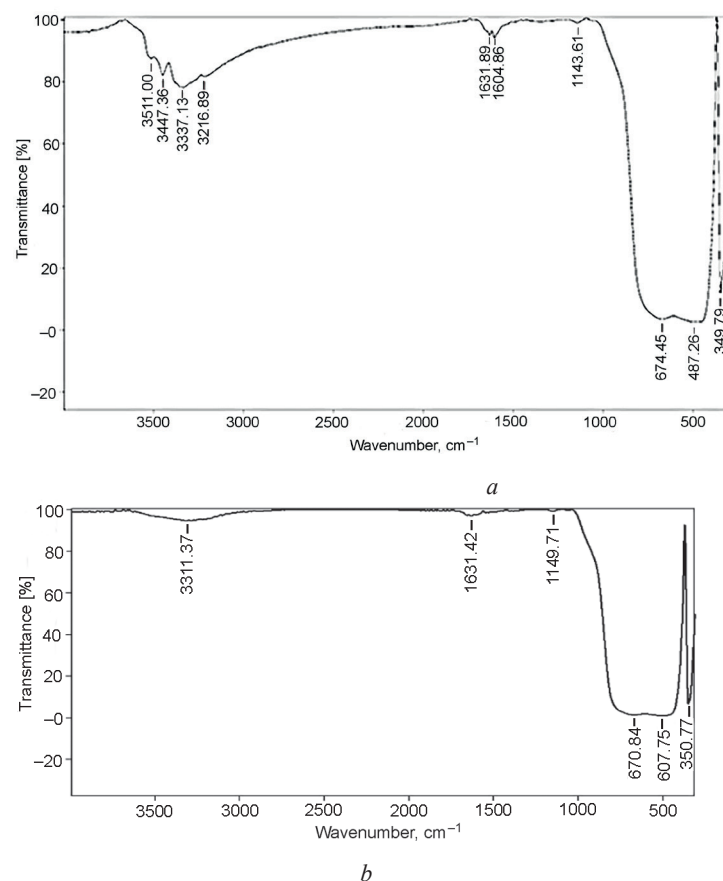


Рис. 3. ИК-спектры исходного TiO_2 (a) и функционализированного паром раствора стеариновой кислоты в бутилацетате в течение 24 ч (b)

Fig. 3. IR spectra of initial TiO_2 (a) and vapor functionalized from stearic acid solution in butyl acetate for 24 h (b)

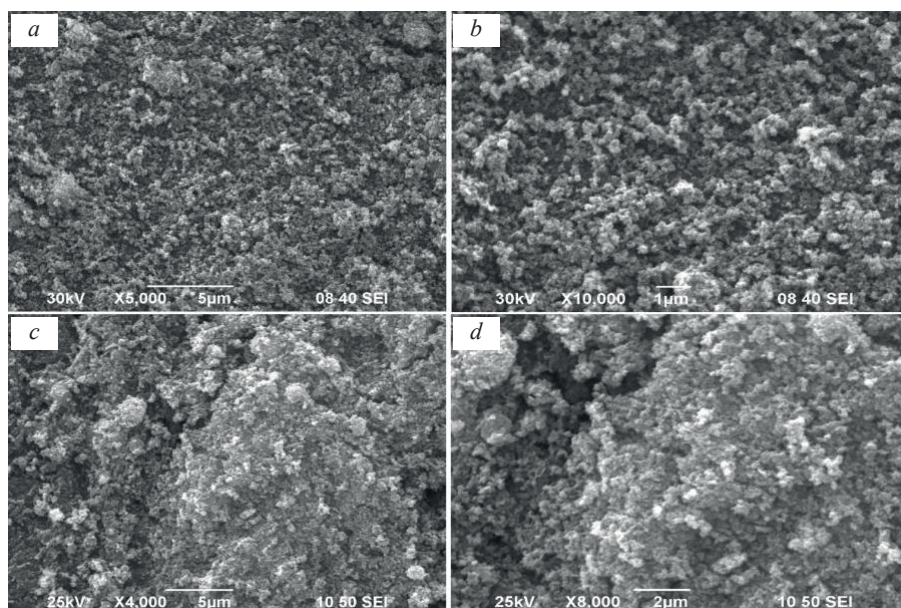


Рис. 4. СЭМ-изображения индивидуального TiO_2 (a, b) и после проведения модификации его стеариновой кислотой (c, d) в течение 180 ч

Fig. 4. SEM images of individual TiO_2 (a, b) and after its modification with stearic acid (c, d) for 180 h

титана заметно ниже, чем аэросила, что объясняется, видимо, более низкой их удельной поверхностью и различием в химической природе. Этим объясняется также и более низкая степень адсорбции, а следовательно, и гидрофобизации кизельгура конденсацией паров раствора стеариновой кислоты в бутилацетате

Данные ИК-спектроскопических исследований, свидетельствующие об адсорбции применяемых гидрофобизирующих агентов порошками, подтверждаются полученными термограммами функционализированных аэросила, кизельгура и TiO_2 (рис. 6). Механизм адсорбции их различен, на что указывает ход кривых дифференциально-термического анализа, и зависит от химической природы адсорбентов и их удельной поверхности. В табл. 1 приведены потери масс образцов согласно их ТГ-кривым, величины которых косвенно могут указывать на эффективность адсорбции гидрофобизирующих агентов.

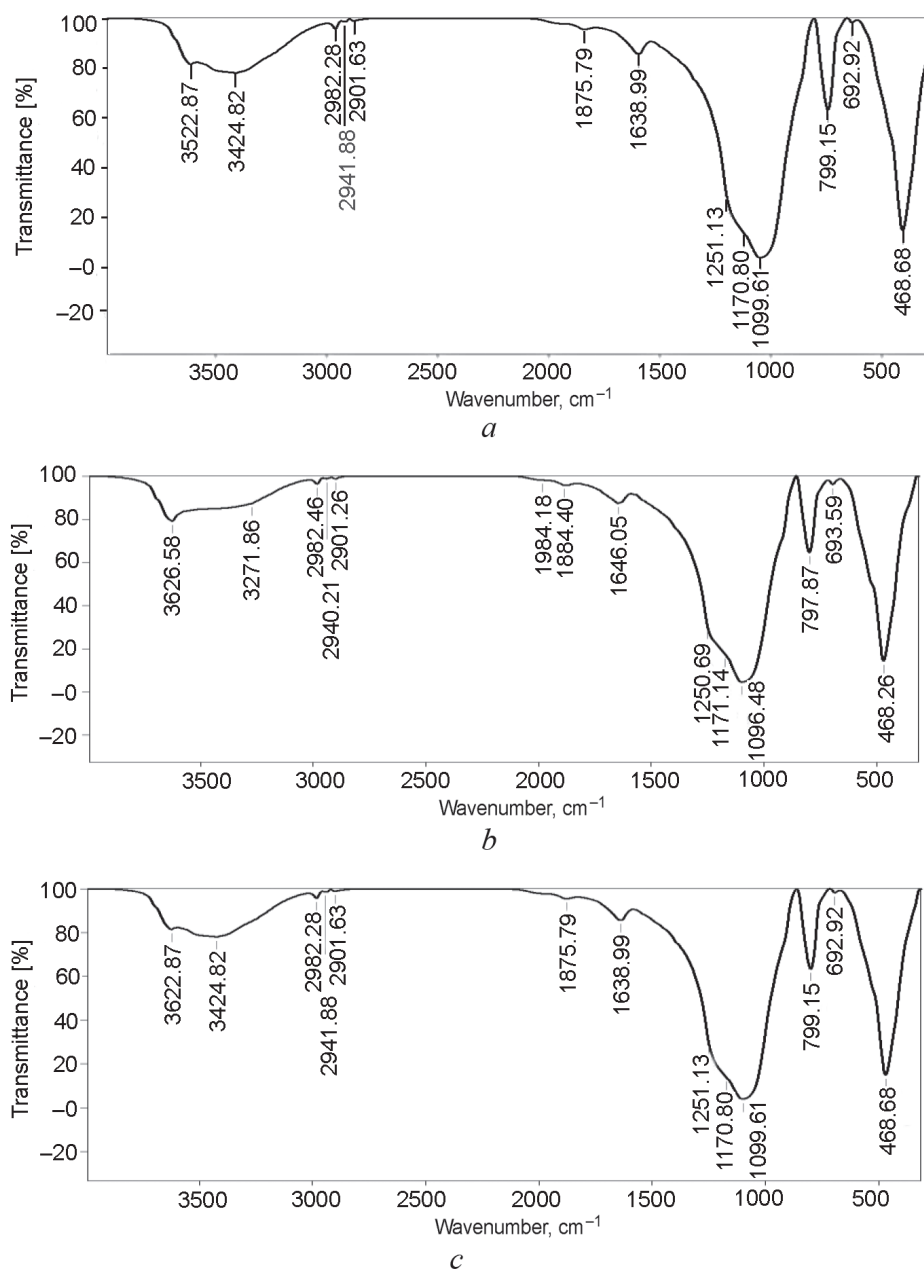


Рис. 5. ИК-спектры исходного кизельгура (а) и обработанного парами тетраэтоксисилана при температуре 20 °С в течение 120 ч (b) и при 80 °С в течение 8 ч (с)

Fig. 5. IR spectra of the original diatomaceous earth (a) and tetraethoxysilane vapor treated at 20 °C for 120 h (b) and at 80 °C for 8 h (c)

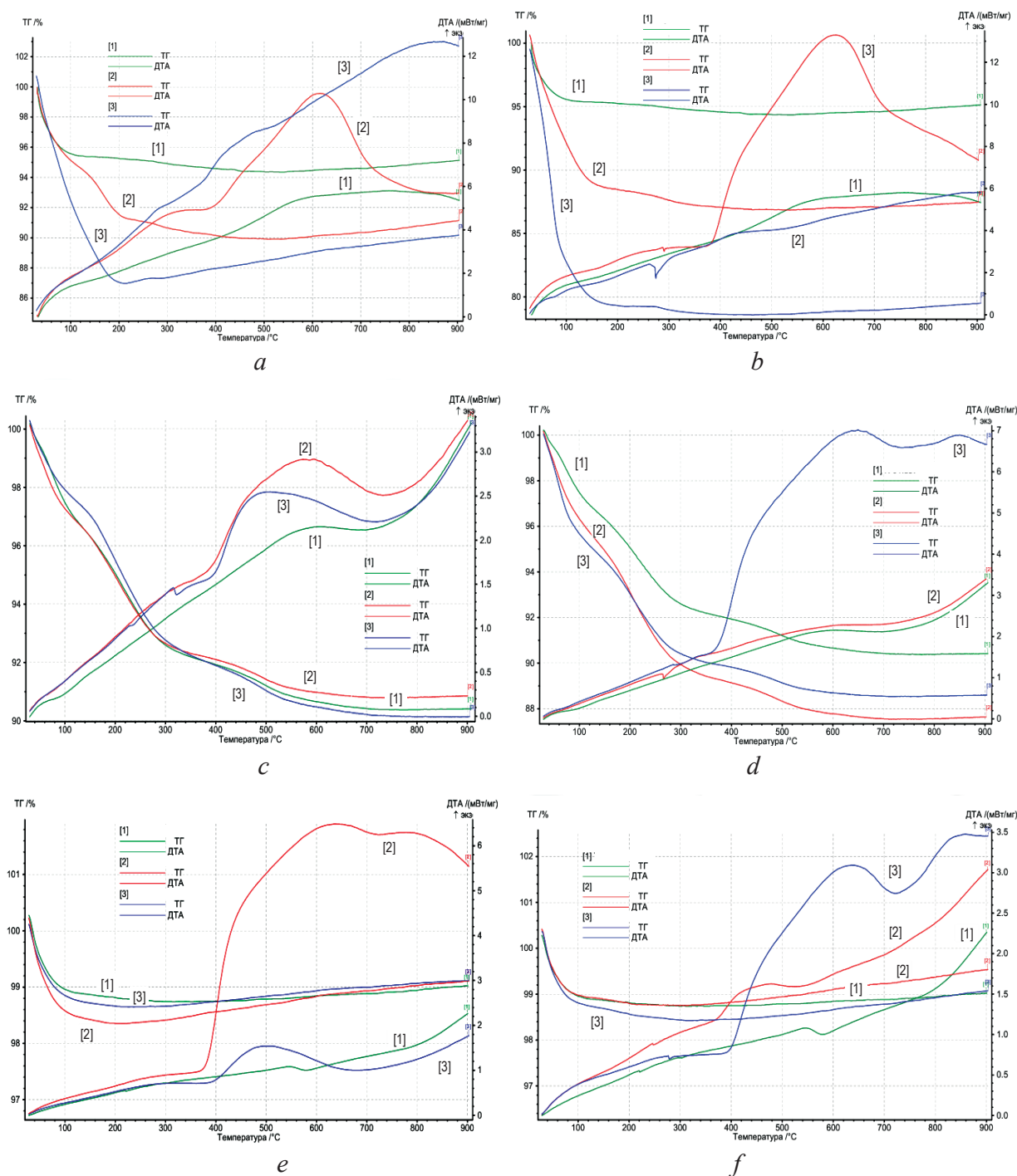


Рис. 6. Термограммы систем: *a* – аэросил–тетраэтоксисилан, *b* – аэросил–стеариновая кислота, *c* – кизельгур–тетраэтоксисилан, *d* – кизельгур–стеариновая кислота, *e* – диоксид титана–тетраэтоксисилан, *f* – диоксид титана–стеариновая кислота при времени функционализации: [1] – 0 ч, [2] – 24 ч, [3] – 120 ч

Fig. 6. Thermograms of systems: *a* – aerosil–tetraethoxysilane, *b* – aerosil–stearic acid, *c* – diatomaceous earth–tetraethoxysilane, *d* – diatomaceous earth–stearic acid, *e* – titanium dioxide–tetraethoxysilane, *f* – titanium dioxide–stearic acid at functionalization time: [1] – 0 h, [2] – 24 h, [3] – 120 h

Т а б л и ц а 1. Зависимость потерь масс в интервале температур 20–900 °С порошков, функционализированных методом конденсации паров, от времени обработки их гидрофобными агентами

Table 1. Dependence of mass losses in the temperature range 20–900 °C of powders functionalized by the vapor condensation method on the time of their treatment with hydrophobic agents

Система	Потеря массы, в %	
	24 ч обработки	180 ч обработки
Аэросил–тетраэтоксисилан	5,6	8,2
Аэросил–стеариновая кислота	8,2	15,3
Кизельгур–тетраэтоксисилан	0,3	1,1
Кизельгур–стеариновая кислота	3,4	4,8
TiO ₂ –тетраэтоксисилан	2,0	2,5
TiO ₂ –стеариновая кислота	0,8	1,2

Было также установлено снижение абсолютных величин ξ -потенциалов (табл. 2) всех порошков после функционализации, что указывает на снижение их гидрофильности и образование фобно/фильной поверхности.

Т а б л и ц а 2. Изменение ξ -потенциала порошков в процессе их фукционализации методом конденсации паров гидрофобизирующих агентов в течение 24 ч

Table 2. Change of ξ -potential of powders in the process of their fuctionalization by condensation of vapors of hydrophobizing agents for 24 h

Система	ξ -потенциал
Аэросил исходный	–22,93
Аэросил–тетраэтоксисилан	–16,74
Аэросил–стеариновая кислота	–17,98
Кизельгур исходный	–19,32
Кизельгур–тетраэтоксисилан	–17,66
Кизельгур–стеариновая кислота	–16,57
Диоксид титана исходный	–55,49
Диоксид титан–тетраэтоксисилан	–36,00
Диоксид титана–стеариновая кислота	–30,37

Т а б л и ц а 3. Краевые углы смачивания покрытий, полученных с применением фукционализированных порошков методами смачивания жидкой фазой и конденсацией паров гидрофобизирующих агентов, с использованием их суспензий во фторированном лаке на стекле, стали и алюминии

Table 3. Wetting edge angles of coatings obtained with fuctionalized powders by liquid phase wetting and vapor condensation of hydrophobizing agents, using their suspensions in fluorinated varnish on glass, steel and aluminum

№ образца	Состав	Вид подложки	Краевой угол смачивания покрытия, в °
1	Суспензия исходного аэросила	Стекло	63,8
		Алюминий	118,7
		Сталь	111,8
2	Суспензия исходного кизельгура	Стекло	89,5
		Алюминий	131,1
		Сталь	105,2
3	Суспензия исходного диоксида титана	Стекло	95,8
		Алюминий	99,9
		Сталь	99,3
4	Суспензия аэросила, обработанного жидким тетраэтоксисиланом	Стекло	109,3
		Алюминий	156,1
		Сталь	147,7
5	Суспензия аэросила, обработанного раствором стеариновой кислоты в бутилацетате	Стекло	102,7
		Алюминий	132,7
		Сталь	129,4

Окончание табл. 3

№ образца	Состав	Вид подложки	Краевой угол смачивания покрытия, в °
6	Суспензия аэросила, обработанного парами тетраэтоксисилана	Стекло	157,1
		Алюминий	170,0
		Сталь	166,0
7	Суспензия аэросила, обработанного парами раствора стеариновой кислоты в бутилацетате	Стекло	109,5
		Алюминий	136,8
		Сталь	132,1
8	Суспензия кизельгура, обработанного жидким тетраэтоксисилоном	Стекло	102,8
		Алюминий	142,1
		Сталь	137,1
9	Суспензия кизельгура, обработанного раствором стеариновой кислоты в бутилацетате	Стекло	98,0
		Алюминий	140,0
		Сталь	132,0
10	Суспензия кизельгура, обработанного парами тетраэтоксисилана	Стекло	144,9
		Алюминий	153,5
		Сталь	144,1
11	Суспензия кизельгура, обработанного парами раствора стеариновой кислоты в бутилацетате	Стекло	101,5
		Алюминий	155,9
		Сталь	135,5
12	Суспензия диоксида титана, обработанного жидким тетраэтоксисилоном	Стекло	88,8
		Алюминий	137,7
		Сталь	100,9
13	Суспензия диоксида титана, обработанного парами тетраэтоксисилана	Стекло	95,9
		Алюминий	142,2
		Сталь	122,6
14	Суспензия диоксида титана, обработанного парами раствора стеариновой кислоты в бутилацетате	Стекло	96,1
		Алюминий	138,6
		Сталь	111,6

Из табл. 3 следует, что наивысшей гидрофобизации удастся достигнуть почти для всех порошков обработкой парами агентов с низкой поверхностной энергией. КУС при этом зависят также от вида подложки, на которую они были нанесены, и количества наносимых слоев (рис. 7), что объясняется, по-видимому, различной адгезией порошковых покрытий к различным подложкам и морфологии получаемого покрытия. Наиболее высокое значение КУС наблюдали для покрытий на алюминии.

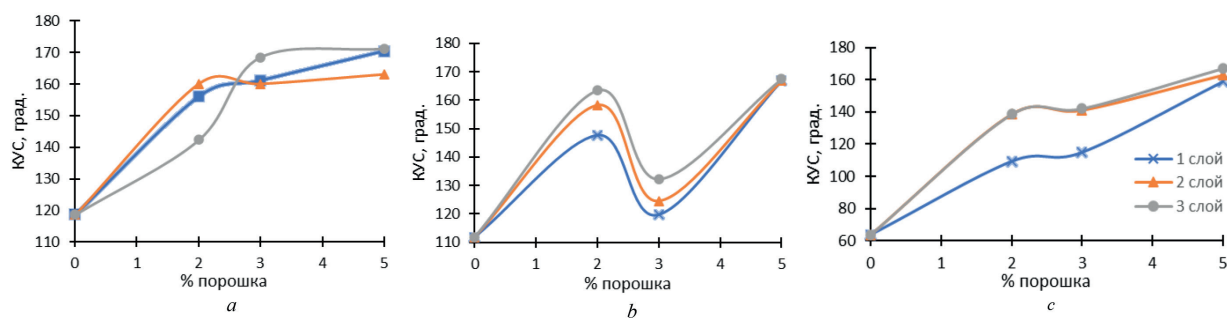


Рис. 7. Зависимость краевого угла смачивания от процентного содержания функционализированного аэросила в растворе фторированного лака и количества нанесенных слоев покрытия на подложках алюминий (a), сталь (b), стекло (c)

Fig. 7. Dependence of the wetting edge angle on the percentage of functionalized aerosil in the fluorinated varnish solution and the number of coated layers on aluminum (a), steel (b), glass (c) substrates

Таблица 4. Значения краевых углов смачивания на тканях и бумагах в зависимости от концентрации суспензии аэросила во фторированном лаке и количества пропиток с использованием гидрофобизирующей композиции

Table 4. Values of edge wetting angles on fabrics and papers depending on the concentration of aerosil suspension in fluorinated varnish and the number of impregnations using hydrophobizing composition

Вид подложки	Содержание аэросила в гидрофобизирующей композиции, мас. %	Краевой угол смачивания, в °		
		1-я пропитка	2-я пропитка	3-я пропитка
Полиэфирная ткань	0	114,3	114,8	113,5
	2	128,4	137,8	140,8
	3	129,2	135,0	153,4
	5	147,0	139,35	139,5
Ткань из стекловолокна	0	113,2	113,0	114,5
	2	129,7	144,5	146,5
	3	127,9	144,4	150,2
	5	144,0	163,4	166,0
Бумага фильтровальная	0	105,8	108,5	108,8
	2	123,7	142,6	152,4
	3	140,03	142,6	153,6
	5	145,47	161,5	162,0
Бумага ватман	0	99,8	99,8	99,8
	2	132,7	134,6	134,7
	3	154,7	158,3	160,2
	5	168,4	170,4	170,7

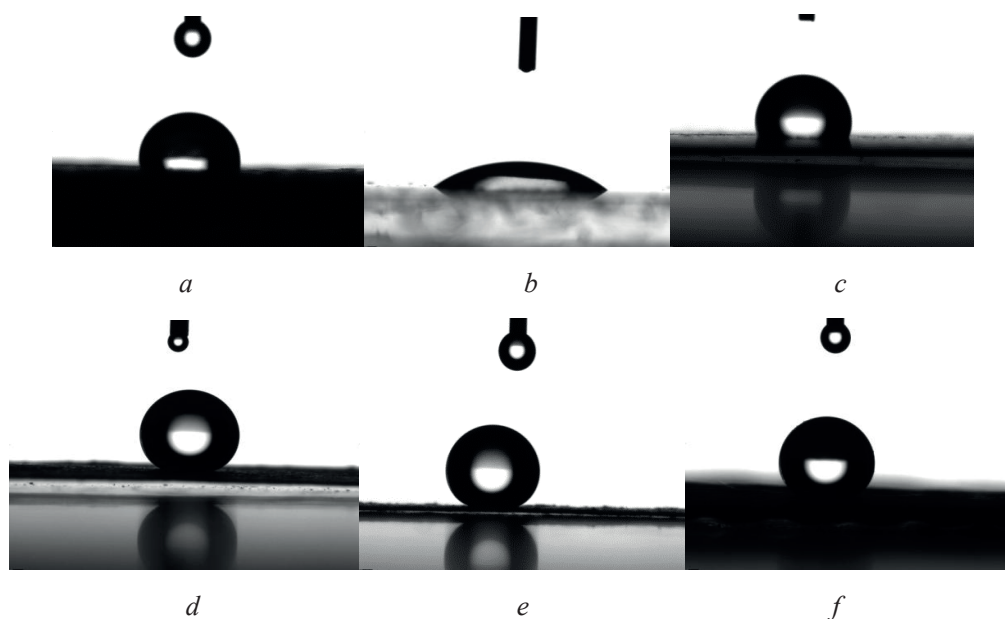


Рис. 8. Фотоснимки капель воды на контрольных и гидрофобизированных подложках: ватман (*a, d*), фильтровальная бумага (*b, e*), ткань из стекловолокна (*c, f*)

Fig. 8. Photographic images of water droplets on control and hydrophobized substrates: absorbent cotton (*a, d*), filter paper (*b, e*), glass fiber cloth (*c, f*)

В связи с тем что бумаги и ткани имеют неоднородную и подвижную структуру, однозначной зависимости от количества пропиток их гидрофобизирующим составом не наблюдается, тем не менее почти во всех случаях фиксировали увеличение угла смачивания с возрастанием процентной концентрации функционализированного аэросила в композиции (табл. 4, рис. 8). Полученные супергидрофобные металлические поверхности на стали, алюминии с КУС в диапазоне 160–170° и углом скатывания менее 10°, на стекле (150–165°), объемные супергидрофобные

бумаги и стеклоткани (150–168°) сохраняли супергидрофобность в нормальных условиях эксплуатации (70–80 % влажности) не менее месяца.

Выводы. Разработаны методики функционализации порошков аэросила, кизельгура и диоксида титана с целью придания их поверхности лиофобно/лиофильных свойств путем конденсации паров агентов с низкой поверхностной энергией (тетраэтокисилан и стеариновая кислота).

Исследованы механизм взаимодействия гидрофобизирующих соединений с поверхностью указанных порошков и их морфология. Обнаружено снижение интенсивности поглощения в области колебаний структурных ОН-групп и ОН-групп адсорбированной воды в области 3 471–3 364 см⁻¹ и некоторое их смещение, что свидетельствует о взаимодействии данных гидрофобных агентов с поверхностью порошка, в том числе с возможным образованием хемосорбционных связей между их органическими фрагментами и ОН-группами порошков. Данные ИК-спектроскопических исследований, свидетельствующие об адсорбции применяемых гидрофобизирующих агентов порошками, подтверждаются полученными дериватограммами.

Наивысшей гидрофобизации удается достигать почти для всех порошков обработкой их парами агентов с низкой поверхностной энергией в сравнении с методом смачивания окунанием. Краевые углы смачивания при этом зависят также от вида подложки, на которую они были нанесены, что объясняется, видимо, различной адгезией порошковых покрытий к подложкам.

Определены основные факторы, влияющие на величины краевых углов смачивания и гистерезиса смачивания покрытий, сформированных на различных субстратах: концентрация фторированного лака и содержание функционализированных порошков, количество нанесенных слоев и пропиток, температура термообработки, химическая природа и структура субстрата.

Получены супергидрофобные покрытия на поверхности стали, алюминия с краевым углом смачивания в диапазоне 160–170° и углом скатывания менее 10°, на стекле (150–165°), а также объемные супергидрофобные бумаги и стеклоткани (150–168°), сохраняющие супергидрофобность при нормальных условиях эксплуатации не менее шести месяцев и при повышенной относительной влажности (более 80 %) не менее одного месяца.

Список использованных источников

1. Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups / M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 16. – P. 7299–7302. <https://doi.org/10.1021/la050901r>
2. Engineered organic/inorganic hybrids for superhydrophobic coatings by wet and vapour procedures / G. Soliveri, D. Meroni, G. Cappelletti [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49. – P. 2734–2744. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7976-3>
3. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles / J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 13. – P. 7293–7298. <https://doi.org/10.1021/la070159q>
4. Qing, Y.-Q. Facile approach in fabricating hybrid superhydrophobic fluorinated polymethylhydrosiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings / Y.-Q. Qing, C.-N. Yang, Y. Shang [et al.] // *Colloid and Polymer Science*. – 2015. – Vol. 293, № 6. – P. 1809–1816. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3570-3>
5. Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия / В. Д. Кошвар, И. П. Кажуро, В. Г. Шкадрцова, А. С. Письменская // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 309–317. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317>
6. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Ленинград: Химия, 1984. – 508 с.
7. Беков, У. С. Спектральный анализ кремнийорганических соединений на основе фенола / У. С. Беков, Ф. Ф. Рахимов // *Universum: химия и биология*. – 2021. – № 5. – URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11681> (дата обращения: 02.09.2024)

References

1. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A. Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 16, pp. 7299–7302. <https://doi.org/10.1021/la050901r>
2. Soliveri G., Meroni D., Cappelletti G., Annunziata R., Aina V., Cerrato G., Ardizzone I. Engineered organic/inorganic hybrids for superhydrophobic coatings by wet and vapor procedures. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, pp. 2734–2744. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7976-3>
3. Bravo J., Zhai L., Wu Z., Cohen R. E., Rubner M. F. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 13, pp. 7293–7298. <https://doi.org/10.1021/la070159q>

4. Qing Y.-Q., Yang C.-N., Shang Y., Sun Y.-Z., Liu C.-S. Facile approach in fabricating hybrid superhydrophobic fluorinated polymethylhydrosiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings. *Colloid and Polymer Science*, 2015, vol. 293, no. 6, pp. 1809–1816. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3570-3>

5. Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Wetting of isotropic microtextures formed on the surface of glass and aluminium. *Vestsi Natsyional'noi 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>

6. Friedrichsberg D. A. *Course of colloidal chemistry*. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 508 p. (in Russian).

7. Bekov U. S., Rakhimov F. F. Spectral analysis of phenol formal degid-based siliconyrganic Compounds. *Universum: khimiya i biologiya*, 2021, no. 5. Available at: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11681> (accessed 2 September 2024) (in Russian).

Информация об авторах

Косевар Василий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 22072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Шкадретсова Валентина Георгиевна – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 22072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

Кажуро Ирина Павловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 22072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kair_770@mail.ru

Письменская Александра Сергеевна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 22072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Information about the authors

Koshevar Vasily D. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus (9/1, Surganov Str., Minsk, 22072, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Shkadretsova Valentina G. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., Minsk, 22072, Republic of Belarus). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

Kazhuro Irina P. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., Minsk, 22072, Republic of Belarus). E-mail: kair_770@mail.ru

Pismenskaya Alexandra S. – Research. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 22072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru